ZUR FOSSILIERUNG DER SPOROPOLLENINE

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II

der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ETIENNE ZIEGLER

von Belfort (Frankreich)

BUCHDRUCKEREI S. BRIN · BASEL

1939

ZUR FOSSILIERUNG DER SPOROPOLLENINE

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II

der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ETIENNE ZIEGLER

von Belfort (Frankreich)

BUCHDRUCKEREI S. BRIN · BASEL

Gemäß Gutachten von Herrn *Prof. Dr. F. Zetzsche* und auf Antrag des Herrn *Prof. Ephraim* von der philosophischen Fakultät II angenommen.

Bern, den 19. Juli 1934.

Der Dekan:

Prof. Crelier.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität Bern unter der Leitung von Herrn *Professor Dr. Fritz Zetzsche* ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. Joseph Tambor †

Herrn Prof. Dr. F. Zetzsche

spreche ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank aus für das freundliche Entgegenkommen und das rege Interesse, das sie meinen Studien und besonders dem Entstehen dieser Arbeit zuteil werden ließen.

Ebenso danke ich Herrn *Dr. E. R. Welti*, Bern, für die Förderung des mikrochemischen Teiles dieser Arbeit.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

INHALTSVERZEICHNIS

ERSTER TEIL

Seite

Eine mikrochemische Methode zur quantitativen Bestimmung des Polymerbitumens (Sporopollenine, Cutine, polymere Harze usw.) in Stein- und Braunkohlen.

Methodik der Mikro-Faktor-Bestimmung 10
Beschreibung der Apparate zur Mikrofaktorbestimmung 11
Arbeitsweise bei der Mikrofaktorbestimmung 12
Reinigung der Apparate 13

ZWEITER TEIL

Untersuchungen an Braunkohlen.

Untersuchungen am Saarau- und Wetterau-Pollenin.

Die Untersuchungsergebnisse des Saarau-Pollenins 14
Untersuchungen des Pollenins aus dem Wetterauer Hauptbraunkohlenlager (Hessen) 15
Vergleich und Deutung der gefundenen Durchschnittsformeln der untersuchten Sporopollenine im Hinblick auf ihren Inkohlungsgrad
a) Vergleich zwischen dem Saarau- und Wetteraupollenin . . . 18
Untersuchung des Pollenins aus dem Geiseltal 19
b) Das Saarau- und Wetterau-Pollenin im Vergleich zu andern fossilen Sporopolleninen 20

EXPERIMENTELLER TEIL zu den Untersuchungen über die Saarau-Wetterau- und Geiseltal-Pollenine.

Aufbereitung des Sporopollenins aus der Saarauer Braunkohle . . . 35
Mikroacetylierung des Saarauer Sporopollenins 37
Aufbereitung der Pollenkohle aus der Wetterau, Tiefe 12 m 39
Aufarbeitung der Pyridinacetat-Fraktion von Wb. (Wetteraubraunkohle, Mittelkorn) 42
Aufbereitung des Wetterau-Pollenins, Tiefe 17 m 43
Bemerkungen zur Aufarbeitung der Pyridin- Pyridinacetat-Fraktion v. XIIc. (Wetterau Braunkohle Tiefe 17 m, grobes Korn) 45
Gehaltsbestimmung des Sporopollenins aus den Wetteraukohlen . . 47
Aufbereitung der Pollenkohle aus dem Geiseltal 49

DRITTER TEIL

Ozonisation des Tasmanins.

Seite

Isolierung des fossilen Sporopollenins Tasmanin aus dem Oelschiefer Tasmanit 50
Oxydativer Abbau des Tasmanins durch Ozonisation 53
Aufbereitungsschema: Tafel I 55
Bemerkungen zu Tafel I 56
Aufbereitungsschema: Tafel II 68
Bemerkungen zu Tafel II 59
Aufbereitungsschema: Tafel III 61
Aufarbeitung der Ozonide des Tasmanins und Trennung der Abbauprodukte durch Veresterung 63
Fraktionierung des Estergemisches durch Hochvakuumdestillation . 65
Quantitative Bestimmung der Permanganat beständigen Abbauprodukte aus der Tasmanin-Ozonisation 68
Zusammenfassung 70

Zur Fossilierung der Sporopollenine.

Einleitung.

Die Exine der Sporen und Pollen wird durch eine sehr widerstandsfähige Membran, das Sporopollenin, gebildet. Die Resistenz dieser Membransubstanz gegenüber bio- und geochemischen Einflüssen bewirkt, daß in den meisten fossilen pflanzlichen Ablagerungen, besonders in den Kohlen und Oelschiefern, mehr oder weniger scheinbar gut erhaltene Pollen und Sporen enthalten sind. Diese Pollen und Sporen, die in den quartären Ablagerungen die Grundlage der Pollenanalyse bilden, sind für die Petrographen und Paläobotaniker durch ihr Auftreten in den Braun- und Steinkohlen, sowie in den Oelschiefern, zu einem wertvollen Hilfsmittel der Forschung geworden.

Der Chemiker beschäftigt sich erst seit kurzem mit der Substanz der Pollenmembranen. Durch die Möglichkeit, rezentes und fossiles Sporopollenin zu vergleichen, hofft er Einblick in die verschiedenen Vorgänge der Fossilierung zu erhalten. Um diesem Ziele näher zu kommen, bedarf es aber der Isolierung und analytischen Erfassung möglichst zahlreicher, fossiler Sporopollenine.

Wir haben zu diesem Zweck fossile Sporopollenine verschiedener Gegenden und verschiedenen Inkohlungsgrades, aus Braunkohlen und Steinkohlen, untersucht und miteinander verglichen.

F. Kirchheimer, Giessen, verdanken wir Proben einer Pollenkohle aus der Saarau, und ebenfalls eine solche aus dem Geiseltal.

Th. Lange verschaffte uns eine pollenreiche Steinkohle aus dem Pochhammer Flöz (Oberschlesien).

O. Diehl, von der geolog. Landesanstalt in Darmstadt, verdanken wir einige Proben der Wetterauer Braunkohle. Allen diesen Herren möchten wir an dieser Stelle unseren besten Dank für die freundliche Ueberlassung der Proben aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547622_0043

ERSTER TEIL

Eine mikrochemische Methode zur quantitativen Bestimmung des Polymer-Bitumens (Sporopollenine, Cutine, polymere Harze usw.) in Stein- und Braunkohlen.

Die quantitative Ausbeute reindargestellter Sporopollenine nach der Extraktion der Rohkohlen war oft so gering, daß es mikrochemischer Methoden zur weiteren Untersuchung der Reinsubstanz bedurfte.

Diese Notwendigkeit bestand vor allem da, wo es sich um seltenes Ausgangsmaterial handelte, wie z. B. bei der Aufbereitung der Saarau-Kohle, von welcher wir nur 6 g Rohmaterial besaßen, und die einem heute eingesunkenen Schacht entstammte.

Ausgehend von dieser Erwägung, war die Schaffung einer mikrochemischen Bestimmungsmethode von drei Gesichtspunkten aus wertvoll: Materialersparnis, Zeitgewinn und die Möglichkeit, mit minimalen Mengen frühere Werte zu kontrollieren.

Gestützt auf eine frühere Arbeit von *Zetzsche* und *Kälin**, in welcher erstmals eine chemische Methode zur quantitativen Erfassung der Sporopollenine aus den Kohlen in dem Brom-nitro-Verfahren, gegeben war, änderten wir diese Methodik auf Mikro-Verhältnisse um.

Während bei der früheren Methode Einwagen von 0,2 bis 0,6 g erforderlich waren, kamen wir mit solchen zwischen 0,006 bis 0,01 g aus, und die Vergleichswerte der Mikrofaktoren gegenüber den Makrofaktoren bewiesen, daß die Mikromethodik in keiner Weise hinter der Makromethode zurückstand.

*) Helv. XV, 413ff (1932).

Unter der quantitativen Erfassung von Sporopolleninen, Cutinen, polymeren Harzen, kurz, der Polymer-Bitumina, verstehen wir die Möglichkeit, diese Stoffe in einer Kohle als Bromnitro-Verbindung quantitativ zu bestimmen, indem das übrige Material, aus welchem eine Kohle besteht, vor allem die Humine, als halogenisiertes Produkt durch rauchende Salpetersäure (d = 1,5) vollständig herausgelöst wird. Die halogenisierten Polymerbitumina, in diesem Falle die bromierten Produkte, sind dagegen viel beständiger gegenüber rauchender Salpetersäure, was gestattet, sie quantitativ zu bestimmen.

Da bromiertes Sporonin einesteils von Salpetersäure oxydiert und nitriert wird, andernteils aber auch oxydativ gelöst wird, so spielen sich Prozesse ab, die teils zu einer Vermehrung des Gewichts, teils zu einer Verminderung desselben führen. Es gibt aber eine experimentuell ermittelte Zeitspanne, in welcher sich beide Vorgänge die Waage halten, und zwar: innerhalb 14—20 Stunden nach Zugabe der rauchenden Salpetersäure. Bei der Bromierung und nachfolgenden Nitrierung wird Brom an den Doppelbindungen angelagert und es gehen Nitrogruppen in das Molekül ein. Dadurch wird das Gewicht des Endproduktes, welches zur Wägung kommt, oft erheblich größer als dasjenige des nicht bromierten und nitrierten Sporonins. Aus dem Verhältnis von Einwage-Auswage erhält man den Umrechnungs-**Faktor,** der für das untersuchte Material charakteristisch ist.

Je nach der Hydrierungsstufe des Sporopollenins schwankt der Faktor, er nimmt zu, je weniger Wasserstoff und je mehr Sauerstoff vorhanden ist. Darum haben rezente Sporopollenine niedere Faktoren, während fossile Sporopollenine, je nach ihrem Inkohlungsgrad, höhere Faktorenwerte geben.

Methodik der Mikro-Faktor-Bestimmung.

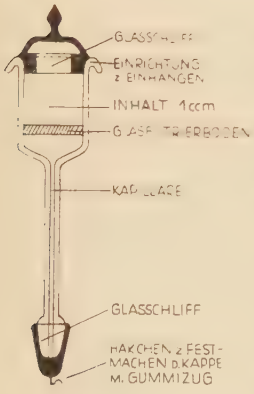
Die allermeisten unserer quantitativen mikrochemischen Bestimmungen wurden in dem mikrochemischen Privatinstitut von *Dr. E. R. Welti,* Bern ausgeführt. Wir sind Herrn *E. R. Welti* zu höchstem Dank verpflichtet für die liebenswürdige Ueberlassung seiner Apparate und Einrichtungen. Dank dieser Unterstützung

konnten wir mit minimalen Substanzmengen unsere Untersuchungen fortsetzen, die wir sonst, infolge von Substanzmangel, hätten unterbrechen müssen. Die mikrochemischen Arbeitsmethoden haben uns in vielen Fällen äußerst wertvolle Dienste geleistet und uns viel Zeit und Mühe erspart.

Beschreibung der Apparate zur Mikro-Faktor-Bestimmung.

Während bei der früheren Makro-Methode zur Bestimmung des Brom-Nitro-Polymerbitumens keine speziellen Einrichtungen benötigt wurden, außer einer gutschließenden Pulverflasche mit Glasstopfen, aus welcher, nach erfolgter Bromierung und Nitrierung, das Brom-Nitro-Produkt auf einem Glasgooch zur Wägung kam, mußten für die Mikrobestimmung eigene Apparate konstruiert werden.

Wir gingen dabei von der Ueberlegung aus, daß sämtliche Manipulationen, denen die Kohle unterworfen werden mußte, in einem einzigen Apparat erfolgen sollten, um Substanzverluste durch Umgießen, Filtrieren und Auswaschen zu vermeiden.



Wir verwendeten hiefür den in $^2/_3$ der natürlichen Größe abgebildeten Apparat. Er hat ein Leergewicht von 2—4 g und wurde von der Fa. Schott & Gen., Jena, aus Apparateglas mit Glasfritterplatte G—3 nach unseren Angaben hergestellt. Das Fassungsvermögen oberhalb des Glasbodens beträgt ziemlich genau 1 ccm. Die Apparate haben sich in der Praxis sehr gut bewährt.

Alle Apparate waren numeriert, sodaß ein Verwechseln der Schliffe und Verschlußkappen kaum vorkommen konnte.

An der Verschlußkappe des Kapillarrohrs war ein kleines Glashäkchen angeschmolzen, an welches ein Gummizug mit dem Deckel verbunden wurde. Dies hatte den Vorteil, den unteren Schliff zu sichern und zur gleichen Zeit zu vermeiden, daß der Deckel infolge des sich bildenden Bromwasserstoffs abgejagt wurde. Wenn der HBr-Druck zu groß wurde, so wirkte der Gummizug auf dem Deckel wie ein Ventil.

Die Apparate kamen zur Ein- und Auswaage ohne Verschlußkappe und ohne Deckel, darum schadete es nichts, daß der Gummizug infolge der Einwirkung von Brom oder der rauchenden Salpetersäure mit der Zeit angegriffen wurde, da derselbe nicht zur Wägung kam. Die seitlichen Ansätze dienten als Aufhängevorrichtung. Es wurde ein spezieller Bügel aus Aluminiumdraht hergestellt, welcher immer in der Waage blieb und in welchen alle Mikro-Apparätchen bei der Wägung eingehängt wurden.

Arbeitsweise: Der Apparat wird nach 24stündigem Verweilen im Exsiccator über P_2O_5 ohne Deckel und ohne Verschlußkappe gewogen. Nach erfolgter Einwaage von 10—60 mg Sporopollenin wird die untere Verschlußkappe aufgesteckt, 5 bis 6 Tropfen Brom auf die Substanz getropft, der Deckel aufgesetzt und mit einem Gummizug mit der Verschlußkappe verbunden. Nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur werden 10—15 Tropfen rauchende Salpetersäure zur bromierten Substanz gegeben. Man läßt nun wieder unter Sicherung durch den Gummizug 15—16 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann werden Deckel und Verschlußkappe abgenommen und die im Apparat befindliche Flüssigkeit durch schwaches Saugen entfernt. Die bei der Verwendung von Kohlen durch gelöstes Humin dunkelfarbige Salpetersäure filtriert bei diesen kleinen Substanzmengen glatt. Der Rückstand wird nun 3—4 mal mit je 20 Tropfen rauchender Salpetersäure nachgewaschen. Das Auswaschen dauert etwa 15 Minuten. Dann wird die rauchende durch konzentrierte Salpetersäure verdrängt, wozu man 2—3 mal mit je 10—20 Tropfen wäscht, was etwa 5 Minuten dauert. Nach dem Wechseln des Saugkolbens wird darauf mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat säurefrei ist, was etwa 30 Minuten dauert.

Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Apparat mit Alkohol gefüllt, den man durchtropfen läßt. Diese Behandlung wird wiederholt. Hierauf wird in derselben Weise der Alkohol durch Aether verdrängt, der zum Schluß abgesaugt wird. Schließlich wird noch 5 Minuten lang Luft durchgesaugt und der Apparat in den Exsiccator zum 24stündigen Trocknen über P_2O_5 gestellt. Die ganze Maßnahme vom Absaugen der rauchenden Salpetersäure an bis zum Einstellen in den Exsiccator dauert ungefähr 1 Stunde, gegenüber oft 4—5 Stunden bei der Makromethode.

Gereinigt werden die Apparate durch vielstündiges Einlegen in Chromschwefelsäure und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether.

Als Testsubstanz wählten wir aschefreies Lycopodium-Sporonin und Tasmanin:

	mg Einwaage	mg Auswaage	gef. Faktor
Lycopodium-Sporonin	10,246	17,800	0,576
	10,110	17,901	0,565
	17,339	30,085	0,576
gef. Makrofaktor*)	—	—	0,575
Tasmanin	11,220	19,020	0,590
	21,706	36,727	0,591
gef. Makrofaktor*)	—	—	0,590

Die erhaltenen Werte zeigen also befriedigende Uebereinstimmung mit den bei der Makromethode gefundenen. Bei Verwendung von aschegebenden Sporopolleninen und Kohlen muß das Brom-Nitroprodukt noch verascht werden*).

*) *F. Zetzsche* und *O. Kälin*, Helv. chim. Acta 15, 412/31 (1932).

ZWEITER TEIL.

Untersuchungen an Braunkohlen.

Untersuchungen an Saarau und Wetterau-Pollenin.

Untersuchungsergebnisse des Saarau-Pollenins.

Die Saarauer Braunkohle ist eine Pollenkohle, welche vorwiegend Gymnospermen-Pollenin enthält. Ihre Farbe ist hellbraun, sie lässt sich leicht mit der Hand zerdrücken und enthält, ausser den Pollen und Mineralbestandteilen des Berges, noch mit blossem Auge wahrnehmbare, inkohlte Holzpartikeln und fusitisches Material. Sie stammt aus der Gegend der Saarau in Schlesien und gehört, ihrem geologischen Alter nach, ins Tertiär.

Wir besassen nur wenig Ausgangsmaterial (ca. 6 g), aus der Sammlung des Bergwerkes; denn die Probe entstammte einem ersoffenen Schacht. Es war somit alle Sorgfalt geboten, um bei der Aufarbeitung auf das Pollenin kein Material zu verlieren. Zu diesem Zweck mussten wir für die analytischen Untersuchungen zu Mikromethoden greifen. (Wir verweisen auf das im vorigen Abschnitt über die „Mikrofaktoren-Methode" gesagte und auf den „Experimentellen Teil").

Vorerst handelt es sich darum, die gefundenen Untersuchungsresultate festzuhalten und mit den übrigen Ergebnissen inkohlter Sporopollenine zu vergleichen und zu deuten.

Das Saarau-Pollenin wurde im wesentlichen nach der von *Zetzsche* und *Kaelin*[1]) für die Aufarbeitung des Geiseltal-Pollenins angewandten Methode, durch Extraktion aller in den verschiedenen Lösungsmitteln entfernbaren Teile, rein dargestellt.

Die Ausbeute an reinem Sporopollenin betrug 2%. Das Reinprodukt hatte eine gelb-bräunliche Farbe. Das mikroskopische

[1]) Helv. XV. 457 (1932).

Bild zeigte, dass es Humin- und Cellulosefrei war, dass aber die Pollen, gegenüber dem Geiseltal-Pollenin schlecht erhalten waren.

Morphologisch wurde das Pollenin, eingehend von *F. Kirchheimer*[1]) untersucht. Es stellt, ebenso wie das Geiseltal-Pollenin, ein Gemisch verschiedener Pollenmembranen dar, unter denen Gymnospermenpollenin vorherrscht. Es gilt hier das bereits von *Zetzsche* und *Kaelin*[2]) über das Geiseltal-Pollenin gesagte.

Die qualitative Prüfung auf Stickstoff fiel negativ aus. Die Prüfung auf Schwefel ergab eine sehr schwache Rosafärbung mit Nitroprussidnatrium, sodass die Substanz als schwefelfrei betrachtet werden kann.

Die Elementaranalyse des Saarau-Pollenins ergab folgende Uebersichtsformel: $C_{90}H_{120}O_{26}$.

Zur Feststellung, ob und wieviel Hydroxylgruppen in diesem Pollenin enthalten sind, wurden 20 mg Reinpollenin im Einschlussrohr mikroacetyliert und die Acetylbestimmung ergab, dass nur eine Acetylgruppe eingegangen war, somit nur eine Hydroxylgruppe im Molekühl vorhanden ist.

Die gefundene Bruttoformel des Saarau-Pollenins kann deshalb nach $C_{90}H_{119}O_{25}OH$ aufgelöst werden.

Die Bestimmung des Mikrofaktors für das Reinpollenin ergab den Wert 0,966.

Untersuchung des Pollenins aus dem Wetterauer Hauptbraunkohlenlager (Hessen).

Die Wetterauer Braunkohle ist reich an fossilen Pflanzenresten. *F. Kirchheimer*[3]) hat darin durch die Pollenanalyse eine Reihe von Holzgewächsen bestimmt, unter denen die Helmlocktanne Tsuga, Kiefern, Birke und der Sumpfbaum besonders häufig vorkommen. Des weitern enthält die Kohle Reste von Wasserpflanzen, Früchte und Samen verschiedener Laubhölzer. Ausser über 50 Bacillarienarten, welche hauptsächlich in den tieferliegenden Schichten vorkommen, hat *Kirchheimer* eine Gesamtflora von mehr als 20 verschiedenen Arten bestimmt.

Die Kohle enthält z. T. berindete Lignite und ist sehr reich an stets stark geschädigten Pollenkörnern.

[1]) F. Kirchheimer, Zeitschrift f. prakt. Geologie 41, Heft 5 (1933)
[2]) Zetzsche und Kaelin, Helv. XV. 457 ff. 1932.
[3]) F. Kircheimer: „Ueber das Wetterauer Hauptbraunkohlenlager". „Braunkohle" 1933, 46, Seite 845.

Geographisch befindet sich das Wetterauer Braunkohlenlager in der sog. Horloff-Senke, einem nachbasaltischen Grabenbruch am Südwestrand des Vogelberges. Es lagert über zersetztem Basalt und ist eingekeilt zwischen sog. Sideritton-Schichten, wie sie von *O. Diehl*[1]) benannt werden. Diese Siderittonschichten haben eine schokoladebraune Farbe und bestehen aus Tonen, die bis zu 35% Spateisen enthalten.

O. Diehl berichtet ferner von einer häufig beobachteten Erscheinung in unmittelbarer Nähe des Braunkohlenlagers, indem der die Braunkohle überlagernde rotbraune Ton unvermittelt in grau-weisse, jedenfalls auffallend helle Tonschichten übergeht, welche die Kohle in einer Mächtigkeit von etwa 1 Meter überdecken. Er bezeichet diese hellen Tonschichten als „Bleichzone", welche durch reduktive Einflüsse entstanden sein soll und auf die wir noch zurückkommen werden.

Dem geologischen Alter nach stellen *O. Diehl* und *Lepsius* die Wetterauer Braunkohle in das Pliozän, also ins obere Tertiär.

Die von uns untersuchten Wetterauer Kohlen entstammten verschiedenen Teufen. Wir hatten sie grob gemahlen und durch Siebung in verschiedene Korngrössen getrennt.

Die Probe aus der Teufe von 12 Metern hatten wir in drei verschiedene Korngrössen getrennt, die wir mit Wa, Wb und Wc bezeichneten, wobei die Korngrösse a die feinste Fraktion darstellt.

Aus einer Teufe von 17 Metern erhielten wir eine feine und eine grobe Fraktion, die wir mit Xa = feines Korn und XIIc = grobes Korn, bezeichneten.

Die Aufarbeitung der Kohlenproben auf das Pollenin geschah in der üblichen, im „Experimentellen Teil" beschriebenen Weise. Durch die Differenzierung in verschiedene Korngrössen wollten wir feststellen, ob mit der Feinheit des Kornes etwa eine Anreicherung des Polleningehaltes stattfindet und wir konnten beobachten, dass die Ausbeute an Rein-Pollenin für die feinere Fraktion etwas höher war, als für das grobe Korn.

Nach beendigter Aufarbeitung, und nachdem die mikroskopischen Kontrollen das Sporopollenin als cellulose- und huminfrei erwiesen hatten, wurden die verschiedenen Proben der Mikro-Elementaranalyse unterworfen (gef. Werte: „Experimenteller Teil).

[1]) O. Diehl: „Ueber das Braunkohlevorkommen in der Wetterau". Sonderdruck aus dem Notizblatt f. Erdkunde u. d. Hessischen Geolog. Landesanstalt Darmstadt. 1929. 12. Heft, 5. Folge.

Wir stellen hier die ermittelten Formeln für die verschiedenen Korngrössen und Tiefenstufen nebst den zugehörigen Faktorwerten einander gegenüber:

Bezeichnung	Tiefe	Bruttoformel	Faktor
1. Wa = feines Korn	12 Meter	$C_{90}H_{110}O_{36}$	2.388
2. Wb = mittleres „	12 „	$C_{90}H_{110}O_{27}$	1.004
3. Wc = grobes „	12 „	$C_{90}H_{60}O_{34}$	2.986
4. Xa = feines „	17 „	$C_{90}H_{98}O_{28}$	nicht bestimmt
5. XIIc = grobes „	17 „	$C_{90}H_{110}O_{28}$	0.890

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass, in Uebereinstimmung mit den gefundenen Faktorenwerten, die Bruttoformeln für Wb und XIIc einander sehr nahe kommen. Die morphologische Untersuchung der verschiedenen Proben hat auch ergeben, dass gerade bei diesen Proben die Pollen am besten erhalten waren.[1])

In Uebereinstimmung mit der Aehnlichkeit der Faktorwerte haben die Proben Wa und Wc auch eine ähnliche Zusammensetzung, doch sind sie gegenüber den andern viel höher oxydiert. Die Proben Wa und Wc enthielten auch reichlich eine dunkle, bituminöse Masse, die den Pollen aufgelagert war, und die durch Desorganisation und Korrosion aus dem Pollenin hervorgegangen sein dürfte.

Diese Substanz muss polymerbituminösen Charakter haben, da sie sich durch die angewendeten Lösungsmittel nicht entfernen lässt und auch in rauchender Salpetersäure unlöslich ist. Es ist interessant festzustellen, dass nur bei den Pollen Wa und Wc, mit ihrem abnorm hohen Sauerstoffgehalt, diese bituminöse Substanz gefunden wurde.

Die Mikroacetylierung von Wa im Einschlussrohr ergab, dass, ähnlich wie beim Saarau-Pollenin, nur eine Acetylgruppe eingegangen war und somit auch im Wetterau-Pollenin nur eine OH-Gruppe vorliegt.

Die Uebersichtsformel für Wa $C_{90}H_{110}O_{36}$ kann somit als:

$$Wa - C_{90}H_{100}O_{35}OH$$

geschrieben werden.

Leider konnten wir, infolge Materialmangels und anderer Schwierigkeiten, die übrigen Wetterau-Pollenine nicht ebenfalls acetylieren, doch wir dürfen, mit Rücksicht auf den Inkohlungsgrad dieser Substanzen, annehmen, dass wir wohl auch bei den übrigen Proben nicht andere Acetylwerte gefunden hätten.

[1]) F. Kirchheimer: Mitteilung.

Vergleich und Deutung der gefundenen Durchschnittsformeln der untersuchten Sporopollenine, im Hinblick auf ihren Inkohlungsgrad.

a) Vergleich zwischen dem Saarau- und Wetterau-Pollenin.

Saarau-Pollenin:		$C_{90}H_{120}O_{26}$ resp.	$C_{90}H_{119}O_{25}OH$
Wetterau-Pollenin:	Wa	$C_{90}H_{110}O_{36}$ resp.	$C_{90}H_{109}O_{35}OH$
	Wb	$C_{90}H_{110}O_{27}$	
	Wc	$C_{90}H_{96}O_{34}$	
	Xa	$C_{90}H_{98}O_{28}$	
	XIIc	$C_{90}H_{110}O_{28}$	

Die nähere Betrachtung der Formeln zeigt einen in die Augen springenden Unterschied in der H- und O-Bilanz, indem das Wetterau-Pollenin wasserstoffärmer und sauerstoffreicher ist als das Saarau-Pollenin. Es ist dies eine Erscheinung, die *Zetzsche* und *Kaelin*[1]) beim Vergleich rezenter Pollenine mit dem fossilen Geiseltal-Pollenin, ebenfalls beobachtet haben. Wir werden noch auf diese Vergleiche zurückkommen.

Wir finden demnach: Das Wetterau-Pollenin ist gegenüber dem Saarau-Pollenin höher inkohlt. Den Mehrwert an O müssen wir mit einer Oxydation, als Folge der geolog.-tektonischen Verhältnisse, erklären. Wir müssen ferner, für die Bindung des vorhandenen Sauerstoffs im Molekül, Aetherbindung annehmen, da er bisher in keiner der üblichen analytischen Formen, z. B. als Keton-Sauerstoff, nachgewiesen werden konnte. Das Verhalten des Sporo-Pollenins gegenüber Oxydationsmittel oder Alkali gibt der Annahme von Aether-Sauerstoff immer mehr Gewicht, indem sich sowohl das Saarau-Pollenin, als auch das Wetterau-Pollenin diesen Agenzien gegenüber als sehr widerstandsfähig erweisen.

Auch *Zetzsche* und *Kaelin*[2]) konnten bei der Auswertung der Analysen von rezentem, nicht oxydiertem und künstlich autoxydiertem Pinus-Pollenin, beobachten. dass ein beträchtlicher Teil des Wasserstoffs bei der Autoxydation als Wasser entfernt worden war.

Nun kann aber beim Inkohlungsprozess Sauerstoff bei der „geologischen Reduktion" entfernt werden, dies ist aber hier beim Wetterau-Pollenin, und auch beim Saarau-Polllenin im Vergleich zu anderen, weniger inkohlten fossilen Sporopolleninen, nicht der Fall gewesen. Wir werden dies noch zeigen, indem

[1]) Helv. XIV. 518. (1931).
[2]) Helv. XV. 459. (1932).

wir die Befunde für das Wetterau- und Saarau-Pollenin den anderen bis jetzt untersuchten fossilen Sporopolleninen gegenüberstellen. Ausserdem beweisen die hohen Faktorwerte, dass es sich beim Wetterau- und Saarau-Pollenin für ihren Inkohlungsgrad, besonders für das Saarau-Pollenin, um sehr sauerstoffreiche Verbindungen handelt; denn alle bisher ausgeführten Faktoren fossiler Sporo-Pollenine haben tiefere Faktorenwerte ergeben. (Die bis jetzt bestimmten Faktoren liegen alle zwischen 0,5 und 0,6).

Untersuchung des Pollenins aus dem Geiseltal b. Halle a/S.

In einer früheren Arbeit hatten *Zetzsche* und *Kaelin*[1]) eine Braunkohle aus dem Geiseltal untersucht und für das daraus gewonnene Pollenin eine Durchschnittsformel:

$C_{90}H_{129}O_{19}S_7N$, oder $C_{90}H_{121}(OH)_8S_7N$, aufgestellt.

Die Probe war ihnen von *F. Kirchheimer* zur Verfügung gestellt worden, während wir durch *Weigelt* in Halle in Besitz eines sog. Geiseltaler Fimmenits gelangten, der, ob zwar aus demselben Braunkohlenvorkommnis stammend, doch einer örtlich getrennten Fundstelle entnommen war. Nach unseren bisherigen Erfahrungen war anzunehmen, dass die örtliche Verschiedenheit auch zu einer anderen Zusammensetzung des Pollenins führen könnte, was auch in der Tat der Fall war. Die Geiseltal-Kohle gehört zu den eozänen Braunkohlen und ist reich an pflanzlichen und tierischen Funden, welche eingehend von *F. Kirchheimer*[2]) und *Weigelt* untersucht und bestimmt wurden. Was die Geiseltaler Braunkohle vor allen andern Braunkohlen unterscheidet, ist der ganz abnorm hohe Schwefelgehalt des daraus isolierbaren Pollenins.

Das Geiseltal-Pollenin ist regelrecht vulkanisiert und man findet auch im Geiseltaler Braunkohlenlager, wie *Kindscher*[3]) berichtet, einen vulkanisierten Kautschuk in der Gestalt der sog. Affenhaare. Diese Vulkanisierbarkeit des Geiseltal-Pollenins spräche, nach der Ansicht von *Zetzsche* und *Kaelin*, für die terpenoide Natur desselben.

[1]) Helv. XV. 458 ff (1932).
[2]) F. Kirchheimer: „Die Wirbeltierfundstelle im Geiseltal". 1931. 75.
[3]) Kindscher: B 57. 1152. (1924).

Die lockere Beschaffenheit der Kohle und die Armut an Humin machte die Aufarbeitung des Geiseltal-Pollenins leicht. Wir folgten dabei im wesentlichen der, von *Zetzsche* und *Kaelin*, für die Reingewinnung des Pollenins angewendeten Methode.

Aus der Elementaranalyse liess sich folgende Formel errechnen:

$$C_{90}H_{142}O_{18}S_7\ (N)$$

Für das Geiseltal-Pollenin I war seinerzeit die Durchschnittsformel $C_{90}H_{129}O_{19}S_7N$ bei einer Ausbeute von 85% gefunden worden. Das jetzt untersuchte Pollenin II unterscheidet sich also vom Pollenin I. Es enthält mehr Wasserstoff, dessen Wert dem normalen Gehalte rezenter Sporopollenine entspricht, und ein Atom Sauerstoff weniger. Der Stickstoffgehalt, der schon beim Pollenin I knapp an 1 Atom heranreichte, ist noch weiter vermindert, aber qualitativ glatt nachweisbar. Sonst hat das Pollenin II alle für I beschriebenen Eigenschaften. Es ist allein durch die kräftige Schwefelung von rezentem Pollenin unterschieden. Die Verschiedenheit der Proben I und II zeigt aber, dass selbst auf engem Raume Differenzierungen auftreten.

b) Das Saarau- und Wetterau-Pollenin im Vergleich zu andern fossilen Sporopolleninen.

In einer früheren Arbeit haben *Zetzsche* und *Kaelin*[1]) einige von ihnen isolierte Sporopollenine verschiedener Herkunft und verschiedenen geologischen Alters miteinander verglichen. Wir geben hier einige ihrer Resultate wieder und stellen sie unseren Befunden über das Saarau- und das Wetterau-Pollenin gegenüber, um zu ermitteln, wie sich diese Befunde in das mögliche Schicksal der Sporopollenine im Naturgeschehen einfügen lassen.

Von *Zetzsche* und *Kaelin* untersucht:

1. Pinus-Pollenin	$C_{90}H_{131}O_{11}(OH)_{13}$	*rezent.*
2. Geiseltal-Pollenin No. I	$C_{90}H_{121}O_{11}(OH)_8NS_7$	Braunkohle, Eozän. (unt. Tertiär)
3. Bothrodendrin	$C_{90}H_{111}O_{13}(OH)_9S$	Braunkohle, unt. Karbon
4. Lange-Sporonin	$C_{90}H_{85}O_{15}(OH)_1N$	Steinkohle, Produkt Karbon
5. Tasmanin	$C_{90}H_{134}O_{15}(OH)_2$	Oelschiefer, Permo-Karbon

[1]) Helv. XV. 461 (1932).

Von uns identifizierte Pollenine:

6. Geiseltal-Pollenin No. II	$C_{90}H_{142}O_{18}(N)S_2$	Braunkohle, Eozän. (unt. Tertiär)
7. Saarau-Pollenin	$C_{90}H_{119}O_{25}OH$	Braunkohle, Tertiär
8. Wetterau-Pollenin Wa = No. 1	$C_{90}H_{110}O_{36}$	Braunkohle, Pliozän. (ob. Tert)
9. Wetterau-Pollenin Wb = No. 2	$C_{90}H_{110}O_{27}$	„ „ „
10. Wetterau-Pollenin Wc = No. 3	$C_{90}H_{96}O_{34}$	„ „ „
11. Wetterau-Pollenin Xa = No. 4	$C_{90}H_{98}O_{28}$	„ „ „
12. Wetterau-Pollenin XIIc = No. 5	$C_{90}H_{110}O_{28}$	„ „ „

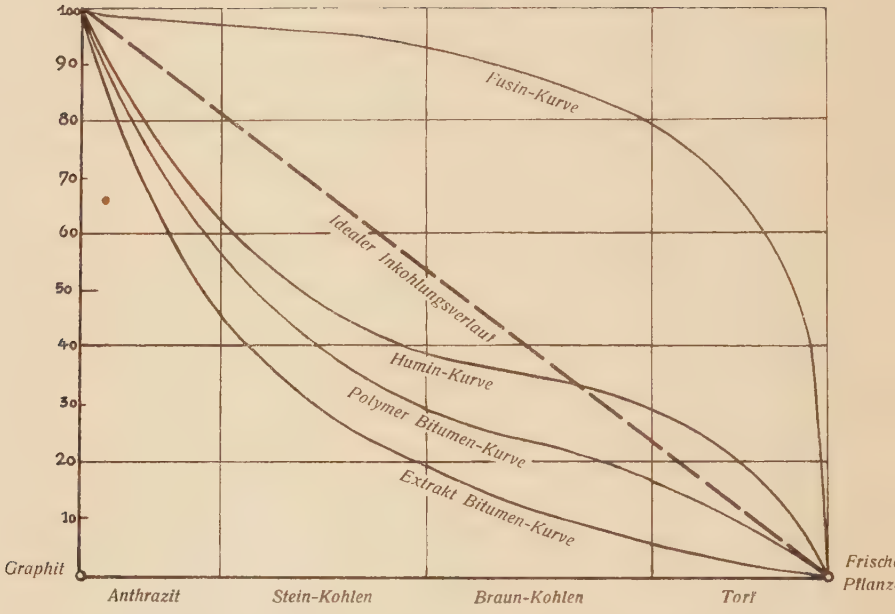
Da mit den 5 Wetterauer-Polleninen, dem Saarau- und dem erneut untersuchten Geiseltal-Pollenin, im ganzen 11 fossile Sporopollenine analysiert wurden, wollen wir versuchen, eine Inkohlungsreihe aufzustellen, die auf eine einzige chemische Körperklasse aufgebaut ist. Hierdurch sollten neue Einblicke in die Inkohlung erhalten werden und sollte sich eine geeignete Grundlage für die chemische Definition des Inkohlungsgrades ergeben.

Bisher war eine befriedigende Lösung auf chemischer Basis, zu mindest generell, nicht möglich.

Das hat seine Ursachen in folgendem:

Jede Kohle besteht aus Vertretern verschiedener chemischer Stoffgruppen, von denen hauptsächlich zu nennen sind: Bitumina, Humine und Fusine. Das Mengenverhältnis dieser Gruppen wechselt nicht nur von Kohlenlager zu Kohlenlager und von Flöz zu Flöz, sondern auch innerhalb eines Flözes, und sogar innerhalb eines Handstückes. Nun hat sich gezeigt, dass jede dieser Stoffgruppen einen eigenen Inkohlungsverlauf hat.

Wenn man für die Inkohlung zwei Teilpunkte festlegt, nämlich die frische Pflanze als Anfangspunkt, und den Graphit als Endpunkt, und als Inkohlung einer Substanz, die Annäherung an den Graphitzustand bestimmt, so zeigen die bisherigen, wenn auch nicht systematischen Untersuchungen, dass die Erreichung des Entzustandes für jede einen charakteristischen Verlauf nimmt, der approximativ durch das nebenstehende Bild wiedergegeben wird.



Die Bitumenkurve zeigt eine sehr langsam fortschreitende Inkohlung bis in die Steinkohlen hinein, um dann rasch, etwa im Magerkohlenstadium, anzusteigen.

Das Fusin, das nach Ansicht vieler Forscher eine fossile, durch Waldbrand entstandene Holzkohle ist, tritt bereits verkohlt in den natürlichen Inkohlungsprozess ein. Seine Kurve ändert sich im Laufe geologischen Geschehens nur wenig.

Eine Mittelstellung nimmt die Humingruppe ein. Anfangs rasche Bildung von Huminsäuren, dann langsamer Uebergang in Humine, bis in den Anthraziten die Angleichung an die Fusine erfolgt.

Aus dem obigen Kurvenbild ergibt sich, dass die Bestimmung des *Inkohlungsgrades*, oder was dasselbe ist, des *chemischen Alters*, durch die Elementaranalyse der Gesamtkohle kein einwandfreies Urteil erlaubt. Chemisch muss sich ja prinzipiell der Inkohlungsgrad durch den C-Gehalt einer Kohle festlegen lassen.

Mit der Erreichung von elementarem Kohlenstoff im Graphit, d. h. mit einem C-Gehalt von 100%, ist die Inkohlung beendet. Je niedriger der Kohlenstoffgehalt, je weniger inkohlt ist das Material.

Jetzt zeigt aber das Bild, dass die drei Inkohlungskurven nicht parallel zueinander verlaufen, sodass der Inkohlungsgrad an einem

beliebigen Punkt je nach der chemischen Natur der Einzelbestandteile verschieden ist. Da nun nicht einmal innerhalb eines Handstückes die Zusammensetzung einer Kohle, bezogen auf die Summen der drei Baustoffe, gleich ist, werden bei der Elementaranalyse verschiedene C-Gehalte gefunden werden können; d. h. innerhalb einer Kohle mehr oder weniger lokale Inkohlungsgrade festgestellt werden müssen. Die Schwankungen werden je nach dem Homogenisierungszustande der Kohle mehr oder weniger gross sein.

Eine bitumenreiche Probe wird einen höheren Wasserstoff- und einen niedrigeren Sauerstoffgehalt aufweisen, als eine hauptsächlich humitische Kohle. Und ein fusinreiches Muster wird, infolge seines hohen Kohlenstoffgehaltes, einen höhern Inkohlungsgrad vortäuschen als er dem Gesamtlager zukommt. Da es nun ganz unwahrscheinlich ist, dass man beim Vergleich verschiedener Flöze und Lager, Kohlen mit gleichem Gehalt an Baustoffen unterscheiden kann, so erscheint es nicht möglich, den Inkohlungsgrad chemisch einwandfrei durch die Analyse der Kohle selbst zu bestimmen.

Dieselben Betrachtungen gelten auch für die wichtigen Streifenkohlen, da bis auf den Fusit kein Streifenbestandteil, weder Durit, Vitrit oder Fusit, einheitlich genug zusammengesetzt ist. Jeder Bestandteil enthält stets, in mehr oder weniger grossen Schwankungen jede der drei Baustoffgruppen, wie besonders die mikroskopischen Untersuchungen der letzten Zeit von *E. Stach,* Berlin, mit Hilfe der Reliefschliffmethode gezeigt haben.

Die einzige Möglichkeit besteht darin, dass man nicht die Kohle als Ganzes, sondern ihre *Baustoffe* einzeln analysiert und vergleicht; denn dann macht sich die Verschiedenheit im Inkohlungsverlauf nicht bemerkbar. Aus dem obigen Bild ersieht man nun, dass von den drei aufgeführten Baustoffgruppen zwei nicht sehr geeignet erscheinen; es sind dies die Fusine und die Bitumina.

Erstere geht schon so hoch verkohlt in die Inkohlung, sodass sich der Inkohlungsfortschritt analytisch zu wenig auswirkt. Dasselbe gilt für die andere Gruppe: die Bitumina, nur dass diese bis weit ins Braunkohlenstadium, infolge ihrer chemischen Konstitution, praktisch nicht inkohlt werden. Es bleibt also nur die Humusgruppe mit den Huminsäuren und den eigentlichen Huminen. Unter diesen Gesichtspunkten sollten *reine* Humine analysiert werden, es dürfte aber schwerhalten, solche aus den Kohlen zu isolieren. In den

Erdbraunkohlen könnte man auf die Lignite zurückgreifen, da diese meist fusin- und polymerbitumenfrei sind; denn beide Substanzgruppen sind durch Extraktion nicht entfernbar.

In den Steinkohlen werden die Schwierigkeiten vermehrt, da das Polymerbitumen, nach den Untersuchungen von *Zetzsche* und *Kaelin,* in diesen Kohlen einen höhern Gehalt als in den Braunkohlen zu erreichen pflegt, und nach den Untersuchungen von *K. Peters* am Kaiser-Wilhelm-Institut μ-Feinheit der Kohle zu einer erschöpfenden Extraktion des Extraktbitumens erforderlich ist.

Günstiger für die Analyse der Totalkohle liegen die Verhältnisse etwa von den Magerkohlen an bis zum Graphit, da hier die Angleichung soweit fortgeschritten ist, dass das analytische Resultat durch die bestehenden Unterschiede weniger getrübt werden dürfte.

Will man den Inkohlungsgrad chemisch erfassen und ausdrücken, so wird man ihm irgendwie den Kohlenstoff-Gehalt zu Grunde legen müssen. Die einfachste Lösung scheint die zu sein, dass man den prozentualen Kohlenstoffgehalt nimmt; danach erhält man für die Kohlen das bekannte Schema:

Zellulose	44,4 % C	Holz 55,0 % C (frische Pflanze)
Lignin	63,0 % C	
Torf	50—64 % C	
Steinkohle	80—90 % C	
Braunkohle	50—75 % C	
Anthrazit	90—96 % C	
Graphit	100 % C	

Dass diese Grundlage: Prozentualer Kohlenstoff-Gehalt, unzulänglich ist, ergibt die *Ueberschneidung* der Werte von „frischer Pflanze“ und „Torf“, und von „Torf“ und „Braunkohle“.

Dem Kohlenstoff-Gehalt nach können wir für unsere fossilen Sporopollenine folgende Inkohlungsreihe aufstellen:

1) Wetterau	No. 1	61.13 % C,	Formel:	$C_{90}H_{110}O_{36}$
2) Geiseltal	„ I	61.63 % C,	„	$C_{90}H_{129}O_{19}S_7N$
3) Geiseltal	„ II	62.23 % C,	„	$C_{90}H_{142}O_{18}S_7$
4) Wetterau	„ 3	62.76 % C,	„	$C_{90}H_{96}O_{34}$
5) Wetterau	„ 5	65.90 % C,	„	$C_{90}H_{110}O_{28}$
6) Wetterau	„ 4	66.38 % C,	„	$C_{90}H_{98}O_{28}$
7) Wetterau	„ 2	66.55 % C,	„	$C_{90}H_{110}O_{27}$
8) Saarau		66.79 % C,	„	$C_{90}H_{120}O_{26}$
9) *Pinus rez.*		*67.11* % C,	„	$C_{90}H_{144}O_{24}$

10) Bothrodendrin	70.26% C,	Formel:	$C_{90}H_{120}O_{21}$
11) Lange-Sporonin	72.46% C,	„	$C_{90}H_{89}O_{19}$
12) Tasmanin	72.53% C,	„	$C_{90}H_{136}O_{17}$

Schon die Tatsache, dass nach dem prozentualen Kohlenstoff-Gehalt das Tasmanin gleich inkohlt ist wie das Steinkohlensporonin (Lange-Sporonin) und, dass sämtliche jungen Braunkohlenpollenine vor dem rezenten Pinus-Pollenin stehen, d. h. weniger inkohlt sein sollen, mahnt zum Aufsehen und erneut die Haltlosigkeit dieser gewählten Basis. Denn hier, wo wir eine chemische Individualgruppe zu Grunde legen, können derartige Resultate nicht etwa, wie bei den Kohlenstoffprozenten der Kohlen, durch die zufällige Mischung verschiedener Baustoffe erklärt werden.

Nun hat man schon längst Bedenken über die Kohlenstoffbasis als alleinigen Masstab gehegt und dafür das Verhältnis von C : H eingeführt, dieses ergibt folgende Umstellung obiger Reihe:

		C : H
1)	Pinus rezent	1 : 1,6
2)	Geiseltal II	1 : 1,58
3)	Tasmanin	1 : 1,51
4)	Geiseltal I	1 : 1,44
5)	Saarau +	1 : 1,33
6)	Bothrodendrin	
7)	Wetterau 1	1 : 1,22
8)	Wetterau 5	
9)	Wetterau 2	
10)	Wetterau 4	1 : 1,10
11)	Wetterau 3	1 : 1,06
12)	Lange-Sporonin	1 : 1,00

Diese Anordnung hat schon mehr innere Berechtigung, da sie die Inkohlung als Dehydrierung auffasst und somit einen der Inkohlungsprozesse berücksichtigt. Gleichwohl kann sie nicht voll befriedigen; denn sämtliche Wetterau-Pollenine erscheinen stärker inkohlt als das Bothrodendrin aus der Moskauer Braunkohle.

Da aber die Inkohlung nicht allein auf der Entfernung von Wasserstoff, sondern auch auf der von Sauerstoff beruht (gegebenenfalls auch von Schwefel und Stickstoff), um aus Pflanzenstoffen, die ja fast ausnahmslos sauerstoffhaltig sind, Kohle zu erhalten, so kann man versuchen, statt des C : H Verhältnisses, das Verhältnis aller anderen Elemente (also C : ≷(H O : N + S), als Basis zu nehmen.

Diese Massnahme wirkt sich folgendermassen aus:

		C : ≷(H+O−N+S)
1)	Pinus	1.87
2)	Geiseltal II	1.87
3)	Geiseltal I	1.74
4)	Tasmanin	1.70
5)	Wetterau 1	1.62
6)	Saarau	
7)	Bothrodendrin	1.57
8)	Wetterau 2	1.52
9)	Wetterau 5	
10)	Wetterau 3	1.44
11)	Wetterau 4	1.40
12)	Lange-Sporonin	1.21

Die Geiseltal-Pollenine sind dicht zum Pinus-Pollenin gerückt, das Bothrodendrin hat mit dem Wetterau 1-Pollenin den Platz getauscht.

Doch ist auch diese Grundlage nicht exakt genug. Sie berücksichtigt nämlich die besonderen Bindungsarten, d. h. die Funktionen der Heteroatome Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel nicht.

Man muss offenbar von der Tatsache ausgehen, dass die Inkohlung nicht nur ein Vorgang ist, der zu elementarem Kohlenstoffe führt, sondern zu der besonderen Form des elementaren Kohlenstoffes, dem Graphit, d. h. es muss zur Beurteilung des Inkohlungsgrades ein konstitutionschemisches Moment verwendet werden. Graphit ist vom konstitutionschemischen Gesichtspunkt aus betrachtet eine perpoly-kondensierte, aromatische Verbindung, das heisst, eine Verbindung bei der, bei höchster Anzahl von *aromatisch* abgesättigten Kohlenstoff-Atomen, möglichst wenig Wasserstoff-Atome vorhanden sind; also, bei dem das Verhältnis C : H = 1 : 0 zustrebt.

Man wird den echten Inkohlungsgrad demnach so finden können, wenn in den einzelnen Sauerstoff-, Stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen in der Kohle alle nicht C-Kernbindungen, je nach der Funktion der einzelnen Atome oder Atomgruppen, in ihrem Verhältnis zu den vorhandenen Kohlenstoffbindungen, ermittelt werden. Dieses Verhältnis könnte man auch als *Sättigungsgrad* bezeichnen, es kann auch durch Ersatz aller Heteroatome durch eine gleichwertige Zahl einwertiger Atome, etwa Wasserstoffatome, erhalten werden; und kann dann *Wasserstoffwert* genannt werden.

Wendet man dieses Verfahren auf die erwähnte Sporopollenine an, so ist folgendes zu berücksichtigen:

Sauerstoffatome können verschiedene Funktionen haben, in der OH-Gruppe sind sie einwertig, oder können durch ein Wasserstoffatom ersetzt, gedacht werden. Aether-Sauerstoff ist zweiwertig, muss also durch zwei Wasserstoff-Atome ersetzt werden, ebenso der Carbonylsauerstoff. In der Carboxylgruppe sind -OOH durch drei H zu ersetzen. Unsicher ist die Beurteilung der Schwefelatome. Wir nehmen sie als Thioäther-S an und setzen sie zwei Wasserstoffatomen gleich. Dasselbe gilt für den Stickstoff. Wir setzen ihn, da über die Bindungsart nichts bekannt ist, ebenfalls zwei H-Atomen gleich.

Da in den 5 Wetterau-Proben nur in einer Wa = No. 1 der Hydroxylgehalt bestimmt wurde, müssen für diese Betrachtungen die vier andern Muster ausscheiden.

Wir erhalten nunmehr folgende, neue Reihe:

Sättigungsgrad:			
	1)	Wetterau 1	2.00
	2)	Geiseltal II	2.00
	3)	Saarau	1.90
	4)	Geiseltal I	1.88
	5)	Pinus	1.84
	6)	Tasmanin	
	7)	Bothrodendrin	1.63
	8)	Lange-Sporonin	1.34

Geiseltal II und Wetterau 1 haben durch Schwefel- und Sauerstoff-Aufnahme den maximalen Sättigungsgrad erreicht, den eine hochmolekulare organische Verbindung mit C : H = 1 : 2 erreichen kann. Daran schliessen sich das Saarau- und das Geiseltal I-Pollenin an, bei denen Oxydation und Sulfidierung nicht immer so kräftig gewesen sind, dass sie *weniger* inkohlt sind als der frische Pflanzenstoff: das Pinus-Pollenin. Tasmanin, Bothrodendrin und Lange-Sporonin nehmen offenkundig den erwarteten Platz ein.

Die vorgeschlagene Beurteilung des Inkohlungsgrades mit dem Sättigungsgrad des Kohlenstoffs gestattet jedenfalls sofort ein Urteil darüber, ob eine Körperklasse in Bezug auf ihre Ausgangssubstanz normal oder nicht normal inkohlt ist.

Die Aufnahmen von Sauerstoff oder Schwefel stellen die Wetterauer- und Geiseltal-Pollenine ausserhalb des normalen Rahmens.

Vergegenwärtigt man sich aber, dass die Inkohlung nicht nur eine Dehydrierung, sondern auch eine Desoxydation (Desulfidierung und Desaminierung) ist, und dass diese Vorgänge, wie die Beispiele des Wetterau- und Geiseltal-Pollenins zeigen, durchaus nicht untereinander verknüpft sein müssen, so erscheint auch die obige Grundlage: C (H | O | N | S) nicht befriedigend. Wir werden somit zu einer Darstellung greifen müssen, die sowohl das C : H-Verhältnis, als auch das C : (O | N | S)-Verhältnis auszudrücken gestattet.

Dies geschieht am eindruckvollsten durch eine graphische Darstellung, bei der das C : H-Verhältnis als Abszisse und das C : (O + N | S)-Verhältnis als Ordinate dargestellt werden. Der Scheitelpunkt, in dem der Graphit zu stehen kommt, ist gleichzeitig der Endpunkt der Inkohlung. Auf den von ihm ausgehenden Strahlen sollten sich, bei idealer Inkohlung, d. h. aequivalentem Wasserstoff- und Sauerstoff-Verlust, die einzelnen Stadien inkohlter Pflanzenstoffe befinden und sich mit fortschreitender Inkohlung dem Scheitelpunkt nähern.

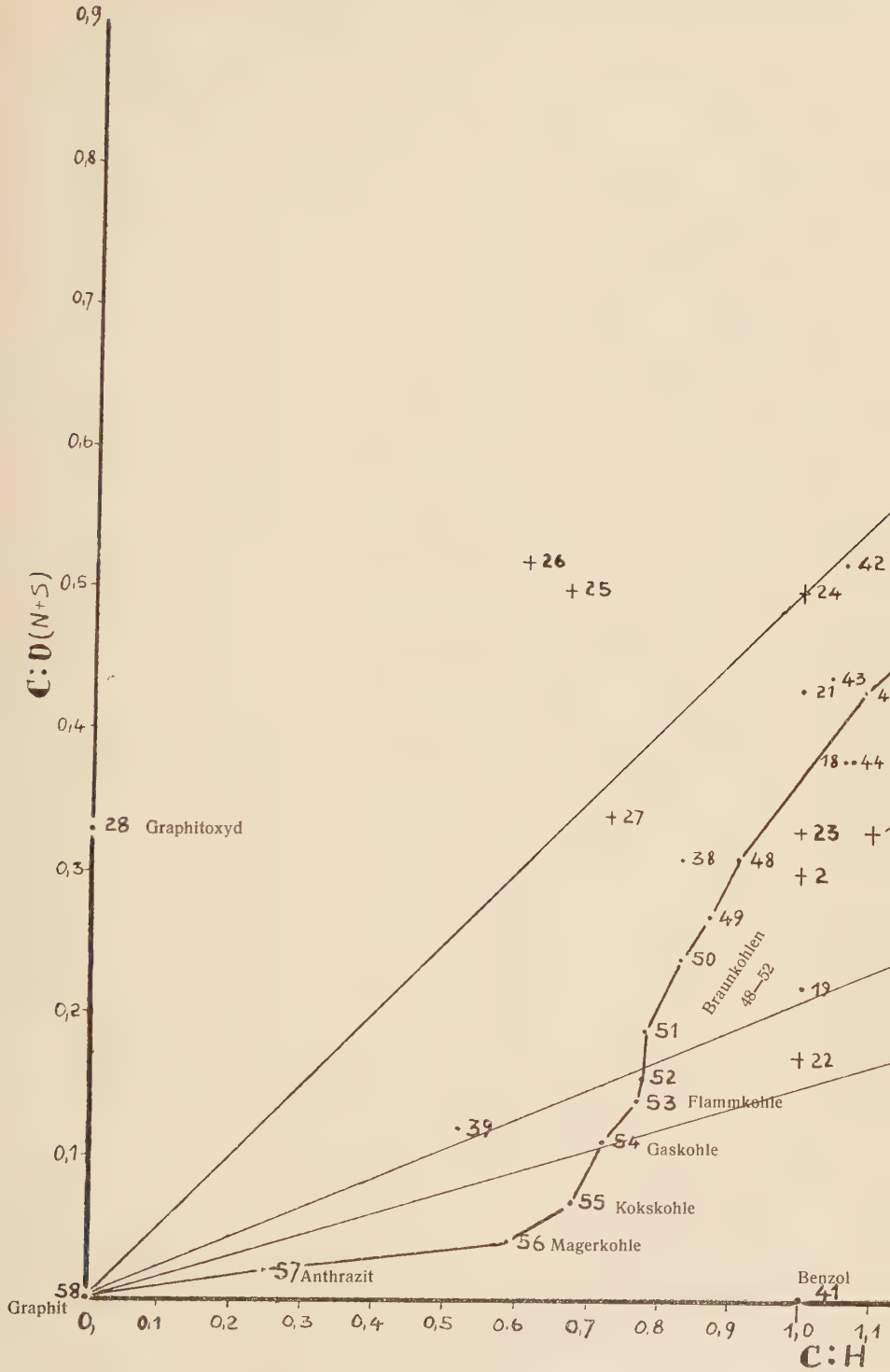
Trägt man nun, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist, die C : H- und C : (O | N | S)-Verhältnisse der einzelnen Sporopollenine ein, so ergibt sich, dass Pinus-Pollenin 5a, Bothrodendrin 13, das Lange-Sporonin 19 und die Geiseltaler Pollenine 9, 11 annähernd auf einem Strahle liegen, also normal inkohlt sind.

Die Wetterauer Pollenine 14—18 sind auf der graphischen Darstellung nach links verschoben, also nicht normal inkohlt. Das Saarau-Pollenin 12 hat ungefähr denselben Inkohlungsgrad wie das Bothrodendrin.

Der Inkohlungsgrad selbst könnte demnach durch die Entfernung der einzelnen Fixpunkte vom Scheitelpunkt angegeben werden. Aus dieser Darstellung ist ferner ersichtlich, dass der Inkohlungsgrad im wesentlichen durch das C : H-Verhältnis bestimmt wird, während er durch das C : O-Verhältnis nur modifiziert wird.

Nähert sich bei der Fossilierung eine Substanzgruppe vom Ausgangspunkt der C : H-Seite, so bedeutet das Desoxydation oder auch Hydrierung und führt zu sapropelitischen Produkten, besonders wenn das C : H-Verhältnis annähernd konstant bleibt. Tasmanin 10 zeigt, wie zu erwarten, dieses Verhalten.

Doch wäre dieses Bild unvollkommen, wenn man nicht berücksichtigte, dass die Gruppe der Sporopollenine ja innerhalb gewisser C : H- und C : O-Grenzen schwankt, dass demnach nicht


C : O (N+S)
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
C : H
28 Graphitoxyd
58 Graphit
57 Anthrazit
56 Magerkohle
55 Kokskohle
54 Gaskohle
53 Flammkohle
52
51
50
49
48
38
39
Braunkohlen 48—52
+26
+25
+24
+27
+23
+2
+22
42
21
43
44
18
19
Benzol
41

ein Bezugspunkt, sondern eine ganze Anzahl von Bezugspunkten, d. h. ein Bezugsgebiet für dieselben gilt, dieses ist in unserer Darstellung durch die Lage der umkreisten Punkte umgrenzt.

Die Inkohlung der Sporopollenine wird also im Idealfalle nicht durch einen einzelnen Strahl dargestellt, sondern durch eine keilförmige Fläche, welche durch die beiden, auf der C : H- und C : O-Seite liegenden Grenzstrahlen gebildet wird.

Es ist nun recht lehrreich, den Inkohlungsverlauf auch anderer Baustoffe zum Vergleich heranzuziehen:

Durch x-Punkte ist die Inkohlungsreihe des Lignins mit den Punkten Lignin 1, 2, 3, Huminsäure 25, 26 und Humin 27, dargestellt.

Aus dem C : H- und C : O-Verhältnis des Lignins ergibt sich, dass dieses, infolge seines teilweise aromatischen Aufbaues, von Anfang an dem Scheitelpunkt näher steht als die rezenten Sporopollenine. Es steht mit dem Steinkohlensporonin und den Wetterauer Polleninen auf einer Stufe und wird durch die Inkohlung natürlich weit unter das Lange-Sporonin 19 gestellt.

Beachtenswert bei der Reihe Lignin 1, 2, 3, Huminsäure 25, 26, Humin 27, ist nun, dass die einzelnen Inkohlungsstadien durchaus nicht auf einem Strahl liegen, d. h., dass die Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht gleichzeitig und aequivalent verläuft, sondern unregelmässig. Die oxydative Bildung der Huminsäuren führt zu einem starken Ausschlag nach der C : O-Seite, bei gleichzeitiger Dehydrierung und wird durch den Uebergang von Huminsäure zu Huminen unter CO_2-Verlust wieder nach der Seite der idealen Inkohlung kompensiert.

Anders verhält sich Cellulose 20 zu Cellulose-Huminsäure 21. Diese entfernt sich kaum von der idealen Inkohlungslinie, was ja auch ohne weiteres verständlich ist, wenn man bedenkt, dass die Darstellung der Cellulose-Huminsäure durch H_2SO_4, im Wesentlichen eine durch die Natur der Kohlenhydrate geförderte Dehydratisierung ist, und, dass die Dehydratisierung der Vorgang ist, bei welchem Wasserstoff und Sauerstoff im aequivalenten Verhältnis entfernt werden. Es ergibt sich demnach, dass die Inkohlung, gemessen am C : H- und C : O-Verhältnis, bei den wenigsten Substanzgruppen den idealen Verlauf nehmen dürfte, sondern sie wird, wie auch vorauszusehen, je nach der chemischen Natur des Urstoffes verlaufen und von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.

Der echte Inkohlungsverlauf zeigt sich an den Punkten 46 – 58.

Dass die Sporopollenine sehr nahe an den idealen Verlauf herankommen beruht darauf, dass sie bis zu den jungen Steinkohlen im wesentlichen nur dehydratisiert wurden. Erst im Gebiete der niederen C:H- und C:O-Verhältnisse, d. h. in der Nähe des Nullpunktes, werden diese Abweichungen immer kleiner werden, die Strahlen nähern sich, d. h. die durch sie dargestellten chemischen Verbindungen werden in der Bruttozusammensetzung sich immer ähnlicher. Dort, etwa im Gebiete der Magerkohlen und der Anthrazite, kann man ohne grosse Fehler die Analyse der Gesamtkohle zur Beurteilung des Inkohlungsgrades heranziehen. Vorher ist dies nicht einwandfrei.

Erhebt man schliesslich die Frage, welchen Kohlenbaustoff man als Leitfossil für die Inkohlung wählen soll, so ergeben sich Schwierigkeiten, da wohl keine der verfügbaren Substanzen in ihrem Inkohlungsverlauf allen Anforderungen entspricht.

Die Sporopollenine, die offenkundig bis zur Steinkohle annähernd dem idealen Inkohlungsverlauf folgen, sind mitunter, wie das Beispiel des Geiseltal-Pollenins zeigt, nicht empfindlich genug, um allen Anforderungen zu genügen.

Es muss weiterer Forschung vorbehalten bleiben, welche Stoffgruppe für die einzelnen Inkohlungsstadien jeweils besonders kennzeichnend ist.

Im allgemeinen erscheint die Gruppe der Sporopollenine nach den bisherigen Ergebnissen nicht ungeeignet zu sein, da sie infolge ihrer Terpennatur, bei hohem Hydroxylgehalt gleichsam den Uebergang zwischen den Kohlenhydraten und den eigentlichen Harzen, Wachsen und Fetten vorstellt.

Betrachten wir nun unsere 5 Wetterauer-Pollenine, das Saarau- und das Geiseltal-Pollenin II nicht mehr im Rahmen der allgemeinen Inkohlung, sondern nur noch im Vergleich mit den bisher untersuchten fossilen Sporopolleninen, so können wir folgende Feststellungen machen:

Das Saarau- und das Wetterau-Pollenin enthalten gegenüber dem Geiseltal-Pollenin und dem Bothrodendrin weder Schwefel noch Stickstoff; sie sind wasserstoffarm und sauerstoffreich.

Geht man dem Sauerstoff nach, so sieht man, dass der Hydroxyl-Gehalt des Saarau- und des Wetterau-Pollenins gegenüber dem Geiseltal-Pollenin und dem Bothrodendrin wesentlich gesunken ist.

Nur noch eine Hydroxylgruppe ist vorhanden, gegenüber 8, resp. 9 im Geiseltal-Pollenin und Bothrodendrin. Dieser Verlust an Hydroxyl kann, wenn man das Wetterau-Pollenin mit dem Geiseltal-Pollenin vergleicht, eingetreten sein durch Dehydratation, indem Wasser abgespalten wurde, dann durch eine Dehydrierung, wobei H_2S entfernt wurde, und eine nachfolgende Oxydation, indem im Wetterau-Pollenin der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wurde.

Diese Pollenine zeigen auf das eindringlichste, dass das Schicksal der abgelagerten Pflanzenstoffe im Naturgeschehen äusserst mannigfaltig ist, und dass wohl keine Kohle mit einer anderen identisch ist. Die zu grosse Zahl der bei der Inkohlung wirksamen Faktoren verunmöglichen dies: Angefangen bei der wechselnden stofflichen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, fortgeführt durch die verschiedenen biologischen und biochemischen Einflüsse und beendet durch ein wechselndes geologisches Schicksal.

Trotz der in der grossen Linie in gleicher Richtung wirkenden Prozesse erfolgt die Annäherung der verschiedenen Kohlen erst im Gebiete der Anthrazite. Hier beginnen sich die Unterschiede zu verwischen, um in die Endstufe der Inkohlung, den Graphit, einzumünden.

Die Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel im Molekül des Saarau- und Wetterau-Pollenins, die geringe Hydroxylzahl und die offenkundige Tatsache, dass diese beiden Sporopollenine oxydiert sind, stellt sie gewissermassen ausserhalb der normalen Inkohlungsreihe. Wir müssen diese zwei Sporopollenine einer Nebenreihe des Inkohlungsprozesses zuordnen, die umso interessanter ist, als für diese Typen eine durch oxydierende Einflüsse verursachte Unterbrechung der ganz normal eingeleiteten Inkohlung angenommen werden muss.

Wir haben in der Saarauer und Wetterauer Braunkohle zwei ursprünglich normale Braunkohlen, welche in der üblichen Weise entstanden sind, als nach der Ablagerung der pflanzlichen Reste der Inkohlungsprozess einsetzte. Dieser wurde aber infolge der geologischen Verhältnisse, besonders bei der Braunkohle aus der Wetterau, durch bemerkenswerte oxydative Einflüsse gestört und dadurch in Richtung einer regelrechten chemischen Verbrennung abgedrängt.

Die geologischen Untersuchungen von *O. Diehl*[1]) zeigen, dass das Wetterauer Braunkohlenlager zwischen Tonschichten eingelagert ist, welche grosse Mengen von Eisen und Mangan enthalten, die ihren oxydierenden Einfluss kräftig bemerkbar machten. Ein ähnliches Schicksal hat wohl auch das Saarau-Pollenin erfahren. Es handelt sich hier also nicht um eine Autoxydation, wie sie *Zetzsche* und *Kaelin*[2]) am rezenten Pinus-Pollenin unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und der Luft beobachtet haben. Wir müssen im Falle des Wetterau-Pollenins annehmen, dass, nachdem der Inkohlungsprozess eingesetzt hatte, unter dem katalytischen Einfluss der eisen- und manganhaltigen Umgebung eine energische Oxydation einsetzte, welche in der Folge durch die das Braunkohlenlager überdeckenden undurchlässigen Tone gebremst wurde.

Da sich auch späterhin keine Inkohlungs- oder Oxydationsvorgänge, infolge der schützenden Tonschichten auswirken konnten, so ist das Wetterau-Pollenin in diesem Zwischenstadium erhalten geblieben, in welchem wir es studieren konnten.

In diesem Zusammenhang müssen wir noch auf die von *O. Diehl*[3]) erwähnte „Bleichzone" zurückkommen. *Diehl* hatte die Beobachtung gemacht, dass an gewissen Stellen des Wetterauer Braunkohlenlagers, die die Kohle überdeckenden schokoladefarbenen Tone unvermittelt in auffallend helle Schichten übergehen, welche auf eine Anreicherung von Ferrokarbonat zurückzuführen sind. Es ist dies eine Erscheinung, welche auch durch *Van Bemmelen*[4]) in Mooren Hollands beobachtet wurde, indem er im Torf Nester von weisser Farbe entdeckte, die an der Luft alsbald in rote Farbe übergingen. Das amorphe kolloidale Ferrokarbonat geht da offenbar in kolloidales Eisenoxyd über. Auch kristallines $FeCO_3$ fand sich

[1]) *O. Diehl*: „Ueber das Braunkohlenvorkommnis in der Wetterau".
[2]) *Zetzsche* und *Kaelin:* Helv. XIV, 518, (1931).
[3]) *O. Diehl*: Hessische Geolog. Landesanstalt 1929. 5. Folge 12. H.
[4]) *Van Bemmelen:* Zeitschrift f. angew. Chemie B 22, 1900.

in den Nestern. *Van Bemmelen* ist der Ansicht, dass das ursprünglich vorhandene Fe_2O_3 während der Vertorfung des Moores und dessen Abschliessung von der Luft durch Reduktion von Humusstoffen in amorphes, kolloidales Ferrokarbonat verwandelt worden ist.

Für die „Bleichzone" über dem Wetterauer Braunkohlenlager ist nach Ansicht *O. Diehls* etwas ganz ähnliches geschehen; denn er schreibt darüber wie folgt:

„Die das Braunkohlenlager heute bedeckenden Tone sind erst bei der Umwandlung der damals von ihnen überschütteten Sumpfflora in Braunkohle zu Siderittonen, durch Anreicherung von Ferrokarbonat, und die tiefste Lage derselben zu einer Bleichzone geworden". Und weiter unten:

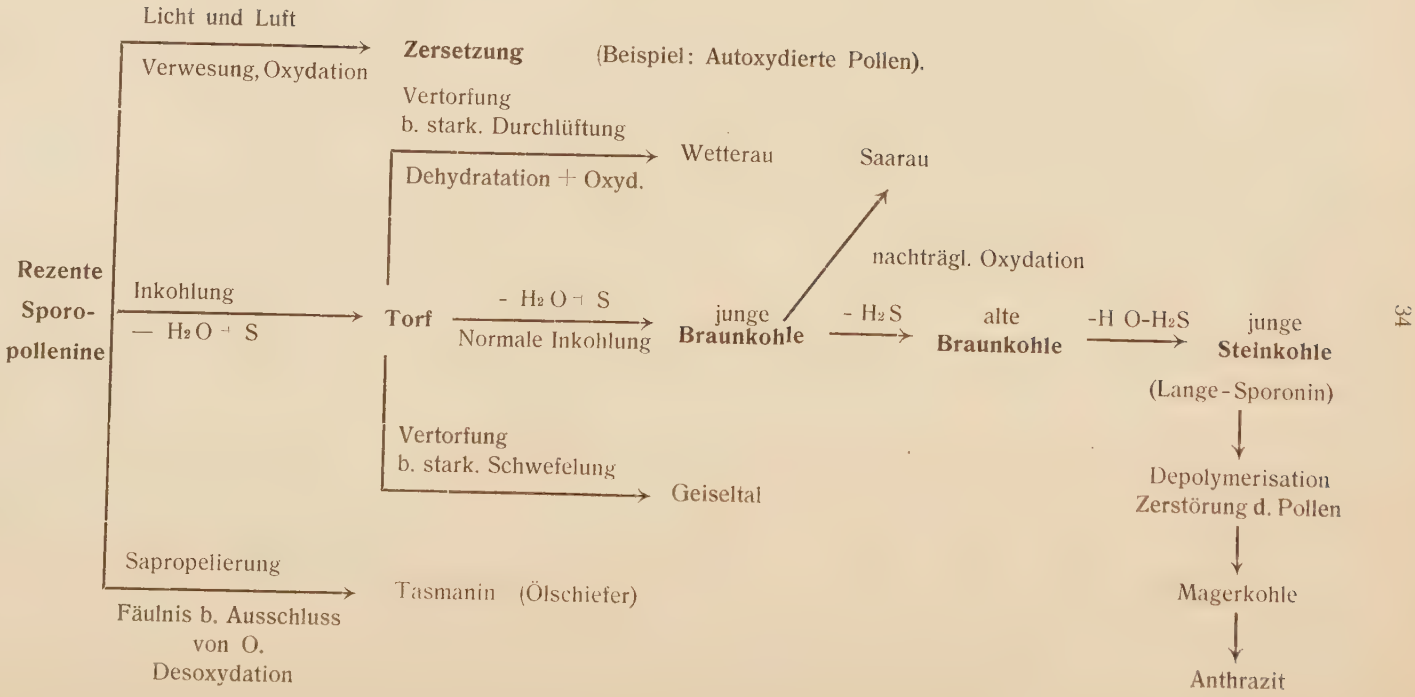
„Eisen ist vermutlich von der bei der Inkohlung freigewordenen Kohlensäure unter Mitwirkung saurer Humuslösungen nach oben gewandert und hier, stets in saurem Medium, unter Luftabschluss zu Spateisen geworden."

Nie konnten Pollen in dieser Bleichzone gefunden werden, das zeigt, dass der Bleichprozess ein recht einschneidender gewesen ist, welchem auch die immerhin recht widerstandsfähigen Pollen zum Opfer gefallen sind.

Die von uns untersuchten Wetterau-Sporopollenine haben offenbar nur die erste Phase dieses Zersetzungsprozesses erlebt und entgingen dem weiteren Schicksal, welches zu der erwähnten Bleichzone und zur totalen Zerstörung der darin befindlichen Pollen führte.

Das Saarau- und Wetterau-Pollenin stellen einen Seitenzweig des normalen Inkohlungsprozesses dar, indem diese Braunkohlen nachträglich noch eine Oxydation erlitten. Das Schicksal der Sporopollenine im Naturgeschehen lässt sich an Hand unserer Beobachtungen nunmehr wie folgt einordnen:

Fossilierungs-Schema.



EXPERIMENTELLER TEIL.

Zu den Untersuchungen über die Saarau-, Wetterau- und Geiseltal-Pollenine.

Aufbereitung des Sporopollenins der Saarauer Braunkohle.

Ausgangsmaterial: Ca. 6 g. Farbe hellbraun, der Bruch zeigt dunkle bis schwarze Einlagerungen von fusitischem Material, welche durch Ausbrechen mit der Hand entfernt werden. Hierauf wird die Kohle zerbröckelt und ohne zu starken Druck im Mörser zerkleinert.

Das hellbraune Pulver wird in einen 150 ccm Weithalskolben gegeben und mit techn. Pyridin (ca. 50 ccm) übergossen und auf dem gut siedenden Wasserbad extrahiert. Der Kolben wird mit einem Steigrohr verschlossen. Durch das Pyridin gehen die Humine, Harze und Wachse mit brauner Farbe in Lösung. Es wird solange extrahiert, bis das Filtrat hellgelb abläuft. Die Pyridinextraktion dauert 2 bis 3 Tage. Zur Filtration wird eine Glasnutsche Schott & Gen. G3 verwendet.

Früher hatte sich an diese Pyridinextraktion eine mehrmalige Extraktion mit Eisessig angeschlossen, durch die hauptsächlich Calziumkarbonat entfernt wurde. Wir machten nun die Beobachtung, dass nach Zugabe des Eisessigs auf die noch pyridinfeuchte Kohle, sich das Filtrat deutlich dunkel färbte, um aber auf weiteren Essigsäurezusatz hin wieder hell zu werden. Dies veranlasste uns zu versuchen, ob nicht etwa das beim erstmaligen Zusatz von Eisessig gebildete Pyridinacetat selbst als Lösungsmittel verwendet werden könnte.

Wir änderten somit das frühere Extraktionsschema ab, indem wir nach beendigter Pyridinextraktion eine Extraktion mit Pyridinacetat folgen liessen, welche sich sehr gut bewährte, da wir mit dem Pyridinacetat noch mehrere Tage lang gefärbte Filtrate erhalten konnten.

Wir stellten eine zirka aequimolekulare Pyridin-Eisessig-Lösung dar, indem wir 60 ccm Eisessig (D = 1,05) und 80 ccm Pyridin (D = 0,98) miteinander mischten.

Die Filtration im sauren Medium ging bedeutend besser als im basischen.

Nach der Pyridinacetat-Extraktion wurde dann noch 1-2 mal mit Eisessig ausgezogen und nach der Entfernung der Essigsäure mit Wasser schloss sich eine mehrtägige Extraktion mit 1%-iger KOH an, welche die Huminsäuren aufnahm.

Dann wurde einmal mit verd. Salzsäure und daraufhin mit Wasser bis zur Säurefreiheit behandelt.

Hierauf folgte eine mehrstündige Extraktion mit Alkohol bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ablief.

Nach diesen Operationen wurde mit Aether gewaschen und der Rückstand, welcher schon deutlich aufgehellt war, an der Luft getrocknet. *Rohausbeute: 2,0 g.*

Entfernung der Cellulose mit Kupferoxyd-Ammoniak.

Die CuO-Ammoniak-Lösung wird folgendermassen zubereitet: $^1/_2$ Mol $CuSO_4 . 5H_2O$ wird in wenig Wasser gelöst und in ein Becherglas gegeben, welches $^1/_2$ Mol Na_2CO_3 in wenig Wasser gelöst enthält. Unter CO_2-Entwicklung tritt doppelte Umsetzung ein und das $CuCO_3$ bildet sich als voluminöser Niederschlag. Die Lösung muss ein wenig sauer sein. Der $CuCO_3$-Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Waschen bis zur H_2SO_4-Freiheit in reichlich 20%igem Ammoniak gelöst.

1,9 g Rohpollenin werden in einer gut schliessenden Pulverflasche mit der CuO-Ammoniak-Lösung übergossen und unter öfterem Umschütteln 48 Stunden stehen gelassen.

Hierauf wird die Lösung filtriert und so lange mit conz. NH_3 gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr blau abläuft.

Der Rückstand (braun) wird in einen Kolben gespritzt und auf dem Wasserbad mit verd. HCl zur Entfernung letzter Reste von Cu^{++} extrahiert, hierauf mit Wasser gewaschen und zur Entfernung mineralischer Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Ton, Glasfritter (aus den Glasnutschen) mit reiner HF in einem Bleitiegel 48 Std. behandelt.

Nach der Flussäurebehandlung wird in einen paraffinierten Saugkolben rasch! durch ein Glasfilter mit Fritterboden filtriert, mit verd. HCl, dann mit Wasser und hierauf mit verd. NaOH und wieder mit Wasser gewaschen und zuletzt mit Alkohol und Aether getrocknet.

Ausbeute an annähernd reinen Sporopolleninen = 0,3 g.

Zur Kontrolle, ob alle Huminsäure bei der KOH-Extraktion entfernt wurde, wird eine Vorschrift von *K. Simon*[1]) verwendet, wonach Huminsäuren durch Behandeln mit Na-Fluorid direkt in wasserlöslichen Zustand übergeführt werden.

Wir bereiteten eine 1%ige NaF-Lösung und behandelten damit einige Körner des Rohpollenins über Nacht bei Zimmertemperatur. Da das Filtrat nicht gefärbt war, wurde noch 4 Stunden auf dem Wasserbad extrahiert, doch auch bei dieser Behandlung wurde keine Huminsäure aufgenommen.

Die mikroskopische Untersuchung des annähernd reinen Sporopollenins zeigte, dass noch reichlich Fusitnadeln beigemengt sind; diese werden durch Siebung zuerst durch ein feines Metallsieb und dann durch ein feinstes Gazesieb entfernt. Nach dem Sieben beträgt die Ausbeute an *Rein-Sporopollenin 0,125 g.*

Das Reinsporopollenin wird im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute an reinem Sporopollenin = 0,12 g = 2%.

Im mikroskopischen Bild erweist sich das Saarau-Pollenin als humin- und cellulosefrei.

Prüfung auf Schwefel.

Die Nitroprussidnatrium-Probe gibt nur *ganz* schwache Rotfärbung, was nach den bisherigen Erfahrungen erlaubt, das Saarau-Pollenin als nicht geschwefelt zu betrachten.

Mikroacetylierung des Saarau-Sporopollenins (im Einschlussrohr).

Eine Glasröhre von 2 mm lichter Weite und ca. 20 cm Länge wird unten zu einer kleinen Kugel ausgeblasen. In dieses kleinste Kölbchen werden mittelst eines Einfülltrichters 10—15 mg Pollenin gebracht und mit einer Kapillare ca. 200 mg Essigsäureanhydrid eingefüllt. Das Röhrchen wird zugeschmolzen und während 6 Std. im Anisolbad bei 154° erhitzt.

Nach der Acetylierung werden die Röhrchen angeritzt und ohne Glassplitter geöffnet. Der Kölbcheninhalt wird mit einer Glasspitze (Spitze von Emich) in eine Vorlage gesogen, das Kölbchen mit Wasser gespült und so der letzte Rest von Substanz in die Vorlage gebracht.

[1]) Centralblatt 1931. B. 3691.

Die wässrige Aufschwemmung acetylierten Sporopollenins wird verlustlos durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes, oben und unten mit einem Gummistopfen versehenes Glasrohr, aus der Vorlage direkt auf eine Mikroglasnutsche (Schott G3) gesaugt; etwa an der Wandung anhaftende Substanzreste werden mittelst Durchsaugen von Wasser auf das Filter gebracht. Hier wird nun bis zur Säurefreiheit gewaschen und nachher mit Alkohol und Aether getrocknet.

Das Acetylprodukt wird 24 Stunden über P_2O_5 im Exsikkator getrocknet. Daraufhin werden die *Acetylgruppen* mikrochemisch durch Verseifen mit Paratoluolsulfosäure bestimmt.

Einwage = 3.432 mg
Verbrauch = 1.43 ccm $^1/_{100}$ n. KOH = 1.8% Acetyl.
ber. für 1 CH_3CO = 2.59%
OH-Gruppenzahl: eine.

Faktorbestimmung des Reinpollenins.

Die Faktorbestimmung wurde in der im speziellen Kapitel über die Mikrofaktoren angegebenen Weise durchgeführt. Die Einwagen und Auswagen sind berechnet auf aschefreie Substanz.
Einwage Reinpollenin = 9.391 mg

$$\text{Faktor } \frac{E.\ rein = 9.391}{A.\ rein = 9.714} = 0.966$$

Auswage Reinpollenin = 9.714 mg.

Bestimmung der Asche im Brom-Nitro-Produkt.

Nach der Faktorbestimmung wurde das Brom-Nitro-Produkt mit einem feinen Haarpinsel in einen Mikroporzellantiegel gebracht und im Tiegelofen bei 1100° 20 Minuten geglüht.

Einwage = 8.584 mg
Auswage = 0.334 mg Asche = 3.89%.
Farbe der Asche: weiss.

Elementaranalyse des Saarau-Pollenins.

Einwage aschefrei = 4.129 mg
gef. CO_2 = 10.100 mg gef. H_2O = 2.830 mg
C = 66.72% H = 7.66%
ber. für: $C_{90}H_{119}O_{25}OH$
C = 66.70% H = 7.59%

Aufarbeitung der Pollenkohle aus der Wetterau.

Bohrung 526, Tiefe 12 m.

Ausgangsmaterial: drei Proben verschiedener Korngrösse

Wa = feines Korn,
Wb = mittleres Korn,
Wc = grobes Korn.

Einwage = je 12 g Rohbraunkohle.

Extraktion der Proben:

Je 12 g Wa, Wb und Wc wurden in Weithalskolben mit Steigrohr auf dem Wasserbad mehrere Tage in derselben Weise extrahiert, wie für die Aufbereitung des Saarau-Pollenins beschrieben. Zuerst mit Pyridin, hierauf mit Pyridinacetat, dann mit 2%iger KOH, nachher mit verd. HCl und schliesslich mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen.

Die Pyridin- und Pyridinacetat-Filtrate wurden aufbewahrt, um die löslichen Bitumina darin zu bestimmen.

Nach 10-tägiger Pyridin-Extraktion waren alle Proben fertig extrahiert.

Die Extraktion mit Pyridinacetat dauerte ungefähr drei Wochen; die Filtrate waren bis gegen Ende der Extraktion stark gefärbt.

Nach der Pyridinacetat-Extraktion wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen und hierauf die Huminsäuren mit KOH entfernt. Die Dauer der KOH-Extraktion betrug durchschnittlich 5 Tage. Filtriert wurde in diesem Falle auf Porzellannutschen durch eine dreifache Lage Baumwollstoff, weil sich für diese Mengen Glasfiltergeräte als ungeeignet erwiesen. (Verstopfen der Poren).

Nach der KOH-Extraktion und nachfolgender Neutralisation mit verd. HCl und Auswaschen mit Wasser, wurden sämtliche Proben der Reihe nach in Flussäure gelegt, wodurch die Mineralbestandteile herausgelöst wurden. Dauer: 48 Stunden. Daraufhin schloss sich die Entfernung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak an. Dauer: 48 Stunden.

Da die Filtration der CuO-Ammoniaklösung sehr träge ging, dekantierten wir die Lösung ab, und bliesen die überstehende, tiefblaue cellulosehaltige Ammoniaklösung mit einem System wie bei den Spritzkolben ab. Sobald die Hauptmenge der cellulosehaltigen Lösung entfernt war, wurde mit conz. Ammoniak 3—4 mal

gewaschen, bis sich die Lösung nicht mehr blau färbte; sodann mit Wasser verdünnt und durch ein Glasfilter filtriert.

Nach dem Trocknen mit Alkohol und Aether wurden die verschiedenen Reinpollenine im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt. Vorher waren sie, wie beim Saarau-Pollenin, durch Siebung von Fusit und etwaigen andern Verunreinigungen befreit worden. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als humin- und cellulosefrei.

Ausbeuten an reinem Wetterau-Pollenin.

Wa = 0.3—0.4 g = 2.5—3% Wb = 0.3—0.4 g = 2.5—3% Wc = 0.3 g = 2.5%

Prüfung auf Schwefel: negativ.

Mikrofaktorbestimmung.

Wetterau-Pollenin Wa: Einwage Rein-Poll. = 9.788 mg Auswage Rein-Poll. = 4.100 mg Faktor = 2.388

Wetterau-Pollenin Wb: Einwage Rein-Poll. = 9.515 mg Auswage Rein-Poll. = 9.477 mg Faktor = 1.004

Wetterau-Pollenin Wc: Einwage Rein-Poll. = 10.276 mg Auswage Rein-Poll. = 3.406 mg Faktor = 2.987

Farbe des Brom-Nitro-Produktes = hellgelb.

Aschebestimmung der Brom-Nitro-Produkte.

Ausführung wie für das Saarau-Pollenin.

Wetterau-Poll. Wa: Einwage = 3.549 mg Auswage = 0.255 mg Asche = 7.18%

Wetterau-Poll. Wb: Einwage = 7.606 mg Auswage = 0.095 mg Asche = 1.24%

Wetterau-Poll. Wc: Einwage = 2.037 mg Auswage = 0.039 mg Asche = 1.91%

Die Farbe der Brom-Nitro-Asche ist gelblich-weiss.

Elementaranlyse der Wetterau-Sporopollenine:

Wa: Einwage

aschefrei = 4.229 mg gef. CO_2 = 9.455 mg gef. H_2O = 2.350 mg
„ C = 60.97 % „ H = 6.21 %
Ber. für $C_{90}H_{110}O_{36}$ C = 61.15 % H = 6.22 %

Wb: Einwage

aschefrei = 4.391 mg gef. CO_2 = 10.710 mg gef. H_2O = 2.660 mg
„ C = 66.52 % „ H = 6.77 %
Ber. für $C_{90}H_{110}O_{27}$ C = 66.58 % H = 6.78 %

Wc: Einwage

aschefrei = 4.422 mg gef. CO_2 = 10.180 mg gef. H_2O = 2.230 mg
„ C = 62.78 % „ H = 5.64 %
Ber. für $C_{90}H_{96}O_{34}$ C = 62.79 % H = 5.58 %

Mikroacetylbestimmung für Wa.

Einwage = 7.023 mg
Verbrauch = 2.99 ccm $^1/_{100}$ n. KOH = 3.68 % Acetyl
Ber. für $1CH_3CO$- = 2.38 %

Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der Wetterauer Rohkohle.

Zu diesem Zwecke wurden die im Exsikkator vorgetrockneten, pulverisierten Proben Wa, Wb und Wc 4 Stunden im Trockenschrank bei konstanter Temperatur von 105° erhitzt. Beim Herausnehmen der Proben aus dem Trockenschrank war darauf zu achten, dass der Deckel des Wägegläschens geschlossen wurde, damit sich die noch warmen Proben an der Luft nicht oxydierten.

Wa: Einwage = 0.7745 g
Auswage
H_2O = 0.0461 g Verlust an flüchtigen Bestandteilen = 5.95 %

Wb: Einwage = 0.2334 g
Auswage
H_2O = 0.0127 g Verlust an flüchtigen Bestandteilen = 5.44 %

Wc: Einwage = 1.0800 g
Auswage
H_2O = 0.0680 g Verlust an flüchtigen Bestandteilen = 6.29 %

Bestimmung der Gesamtasche der Wetterauer Rohkohle.

Die Proben wurden im Porzellantiegel im elektr. Tiegelofen während 20 Minuten bei 1100° geglüht.

Wa: Einwage = 0.0959 g
Auswage = 0.0077 g Gesamtasche = 8.04%

Wb: Einwage = 0.1008 g
Auswage = 0.0080 g Gasamtasche = 7.93%

Wc: Einwage = 0.1197 g
Auswage = 0.0092 g Gesamtasche = 7.68%

Die Asche war rotbraun gefärbt. (Fe).

Aufarbeitung der Pyridinacetat-Fraktion von Wb zur Ermittelung des in Pyridinacetat gelösten Anteils.

Das stark dunkel gefärbte Filtrat (ca. 1 Lit.) wird in einen Destillierkolben gebracht und am absteigenden Kühler bei Oelbad-Temperatur von 180° das Lösungsmittel bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens abdestilliert.

Nach der Destillation wird die dicke, braunschwarze Lösung, welche noch Pyridinacetat enthält, in einen Weithalskolben gegossen und das Pyridin mit conz. Salzsäure neutralisiert. Bei der Neutralisation ist einige Vorsicht geboten, da sich das Gemisch beträchtlich erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit mineralsauer ist, wird sie 2 Tage stehen gelassen, um besser filtrierbar zu werden.

Schon bei der Neutralisation scheidet sich ein dicker, schwarzbrauner, asphaltähnlicher Kuchen aus, der beim Umschütteln und darauffolgendem Stehen körnig wird. Hierauf wird die Lösung mit Wasser verdünnt und auf einer Glasnutsche filtriert. Das Filtrat, welches gelb bis braun abläuft, wird mit NaOH eben alkalisch gemacht, um in der Säure gelöste Stoffe auszufällen. Nach einigen Stunden flockt ein $Fe(OH)_3$ -ähnlicher Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen zum Rückstand auf das Glasfilter gegeben wird.

Der *Rückstand,* welcher nach dem Auswaschen mit Wasser noch Cellulose (aus den Tuchfiltern) enthält, wird zuerst an der Luft getrocknet, dann in Achatmörser fein gepulvert und mehrere Tage in CuO-Ammoniak gelassen.

Nachdem die Cellulose herausgelöst ist, wird die CuO NH_3-Lösung abdekantiert und der Rückstand in der üblichen Weise mit Wasser gründlich gewaschen, hernach mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung etwa noch vorhandenen Kupfers, und daraufhin wieder mit Wasser bis zur Säurefreiheit behandelt.

Nach dem Trocknen sieht der Rückstand schön homogen aus und hat eine braune Farbe. Die Ausbeute beträgt 1,0 g = 10 %.

Nun wird die ganze Menge des Rückstandes am Rückfluss mit einem Gemisch von Alkohol-Benzol 1 : 1 mehrere Stunden extrahiert, wobei der Hauptanteil in Lösung geht.

Die gelb-braune Lösung wird heiss filtriert, in der Weise, dass die Glasnutsche mit Dampf erwärmt wird, und das Filtrat durch Destillation vom Lösungsmittelgemisch befreit und gewogen.

Der Destillationsrückstand hat eine braune Farbe und zeigt muscheligen Bruch: wir halten ihn für Montanwachs.

Ausbeute: Montanwachs = 0.66 g = 5.5%

Dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Aufbereitung des Wetterau-Pollenins. Bohrung 526. Tiefe 17 m.

Ausgangsmaterial: 2 Proben verschiedener Korngrösse
Xa = feines Korn
XIIc = grobes Korn.

Extraktion der Proben zur Gewinnung des Reinsporopollenins:

Die Aufarbeitung war genau wie die Sporopollenine Wa, Wb und Wc.

Nach der Behandlung mit HF und CuO-Ammoniak erhielten wir eine

Ausbeute an Reinpollenin Xa: = 0.55 g = 4.1 %
„ „ „ *XIIc:* = 0.40 g = 3.3 %

Prüfung auf Schwefel: negativ.

Mikrofaktorbestimmung:
Sporopollenin XIIc:

Einwage Reinpollenin = 9.597 mg
Auswage „ = 10.772 mg Faktor = 0.890

Farbe der Brom-Nitro-Produkte: hellgelb.

Bestimmung der Asche im Brom-Nitro-Produkt:
Ausführung wie beim Saarau-Pollenin.

Sporopollenin XIIc:
Einwage = 10.124 mg
Auswage = 0.060 mg Asche = 0.59 %
Farbe der Asche: weiss.

Bestimmung der Gesamtasche der Rohkohle:
Im elektrischen Tiegelofen während 20 Minuten bei 1100° geglüht.

Rohkohle Xa:
Einwage = 0.2213 g
Auswage = 0.0188 g Gesamtasche = 8.49 %

Rohkohle XIIc:
Einwage = 0.1507 g
Auswage = 0.0128 g Gesamtasche = 8.53 %
Farbe der Asche: braunrot (Fe)

Bestimmung der flüchtigen Anteile der Rohkohle:

Die Bestimmung der flüchtigen Anteile der Rohkohle wurde in derselben Weise gemacht, wie für die Rohproben der Tiefe 12 m.

Rohkohle Xa:
Einwage = 1.9944 g
Auswage Verlust an flüchtigen Anteilen
H_2O = 0.1531 g = 7.68 %

Rohkohle XIIc:
Einwage = 1.5018 g
Auswage Verlust an flüchtigen Anteilen
H_2O 0.0319 g = 2.12 %

Elementaranalyse der Wetterau-Sporopollenine. Tiefe 17m.

Xa: Einwage aschefrei = 4.260 mg

gef. CO_2 10.390 mg gef. H_2O 2.330 mg
„ C 66.52 % „ H 6.11 %

Ber. für:
$C_{90}H_{98}O_{28}$ C = 66.38 % H = 6.07 %

XIIc: Einwage aschefrei = 4.347 mg

gef. CO_2 = 10.470 mg gef. H_2O = 2.620 mg

„ C = 65.69 % „ H = 6.74 %

Ber. für:

$C_{90}H_{110}O_{28}$ C 65.93 % H 6.71 %

Aufarbeitung der Pyridin-Fraktion von Xa.

Filtrat kräftig, dunkel gefärbt.

Das Pyridin wird bei einer Oelbadtemperatur von 180° abdestilliert bis auf einen Drittel des Kolbeninhaltes und derselbe wie bei Wa beschrieben mit HCl neutralisiert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wird mit CuO-Ammoniak behandelt und darauf mit Alkohol-Benzol das Montanwachs extrahiert.

Aus der *Pyridinfraktion von Xa* wurde 2.8 g = 23.3 % Montanwachs gewonnen.

Bei der Aufarbeitung der *Pyridin-Acetat-Fraktion von Xa* wurde 0.8 g = 6.6 % Montanwachs erhalten.

Aufarbeitung der Pyridin-Fraktion von XIIc: wie für Xa.
Filtrat nicht so dunkel wie für Xa.
Gefundenes Montanwachs: = 0.1 g = 1 %.

Pyridin-Acetat-Fraktion von XIIc:
Gefundenes Montanwachs: = 3.0 g = 25 %.

Bemerkungen zur Aufarbeitung der Pyridin- und Pyridinacetat-Fraktion von XIIc:

Wie die gefundenen Werte zeigen, ist der Pyridin-Anteil sehr gering (1 %), während die Pyridinacetat-Fraktion sehr gross ist. Ein Versuch, diesen beträchtlichen Pyridinacetat-Rückstand in getrocknetem Pyridin zu lösen, lehrt, dass dieser, bei der ersten Extraktion nicht ins Pyridin eingegangene Anteil, nunmehr bis auf einen minimalen Rest in *Pyridin* löslich ist.

Nach der üblichen Aufarbeitung auf Montanwachs bleibt ein Rückstand von 2.9 g = 24.1 %.

Diese Beobachtung ist insofern interessant, als sie erlaubt, das Extrationsvermögen des Pyridins und auch des Pyridinacetats in Abhängigkeit der Korngrösse zu betrachten.

Wenn man nämlich die Extraktionswerte der feinkörnigen Kohle Xa mit den Werten der groben Kohle XIIc vergleicht, so sieht man, dass bei der Pyridinextraktion der feinen Probe viel mehr herausgelöst wurde als bei der grobkörnigen. (Für Xa ist die Py-Fraktion = 23.3%; für XIIc = 1%).

Während umgekehrt bei der Pyridinacetat-Extraktion des grobkörnigen Materials alles vom Pyridinacetat aufgenommen wurde, was eigentlich ins Pyridin gehörte. Wir müssen deswegen annehmen, dass das Durchdringungsvermögen des Pyridinacetats ein grösseres ist, als dasjenige des Pyridins.

Dass beim zweiten Versuch getrocknetes Pyridin verwendet wurde, geschah nur deswegen, um die Lösungskraft des Pyridins zu erhöhen; es wurden auch diesbezügliche Kontrollen ausgeführt, um das Extraktionsvermögen von getrocknetem Pyridin, in Abhängigkeit der Korngrösse zu studieren. Diese Kontrollen sind aber noch nicht beendet.

Gehaltsbestimmung des Sporopollenins aus den Wetterauer Kohlen.

Durch das Brom-Nitro-Verfahren werden alle die Kohle konstituierenden Bestandteile, wie Harze, Wachse, Humine und lösliche Mineralbestandteile herausgelöst und es bleiben nur die Polymerbitumina zurück, welche als Brom-Nitro-Produkte gravimetrisch bestimmt werden können. Diese in Brom-Salpetersäure unlöslichen Polymerbitumina sind identisch mit den in der Kohle enthaltenen Sporopolleninen, der Prozentgehalt an Brom-Nitro-Sporopollenin lässt sich demnach ermitteln, aus dem Verhältnis der Auswage an Brom-Nitro-Produkt und der eingewogenen Menge Rohkohle, wobei zu beachten ist, dass sich die Auswage an Brom-Nitro-Produkt auf reines, aschefreies Sporopollenin bezieht.

Durch Verglühen des Brom-Nitro-Polymerbitumes erhält man die darin enthaltene unlösliche Asche, welche umgerechnet wird auf die Einwage der Rohkohle und vom gefundenen Wert des Brom-Nitro-Produktes abgezogen wird. Hierdurch erhält man die Auswage an reinem, aschefreien Brom-Nitro-Sporpollenin.

Der Gehalt der Kohle ergibt sich demnach wie folgt:

$$\text{Gehalt } \% = \frac{\textit{Auswage Reinpollenin} \times 100}{\text{Einwage Rohkohle.}}$$

Um den „wahren“ Gehalt des in einer Kohle enthaltenen Polymerbitumens zu bestimmen, wird die Prozentzahl des Gehaltes mit dem Faktor des Sporopollenins multipliziert.

Der Faktor ergibt sich, wie im Kapitel über die Mikrofaktorbestimmung erwähnt, aus dem Verhältnis der Einwage des auf aschefreie Substanz berechneten Reinpollenins zur Auswage an reinem, aschefreien Brom-Nitro-Produkt.

Wir haben nun von allen untersuchten Wetterauer Kohlen eine Gehaltsbestimmung gemacht, und da, wo der Faktor der Sporopollenine bestimmt werden konnte, auch den „wahren“ Gehalt ermittelt, welche Werte in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst sind.

Bez. d. Rohkohle	Tiefe	Einwage	Auswage R'Pollenin	Gehalt	„wahrer" Gehalt	Faktor
Wa	12 m	0.3004 g	0.0446 g	14.85 %	35.45 %	2.388
Wb	12 m	0.2934 g	0.0453 g	15.44 %	15.50 %	1.004
Wc	12 m	0.3782 g	0.0508 g	13.46 %	40.20 %	2 987
PII	12 m	0.3018 g	0.0538 g	17.85 %	13.74 %	0.890
PIII	12 m	0.3017 g	0.0371 g	12.29 %	—	—
Xa	17 m	0.2861 g	0.0468 g	16.38 %	—	—
XIIc	17 m	0.3007 g	0.0463 g	15.42 %	—	—

Die Proben PII und PIII waren ganz grobkörnig; sie stammten aus dem Siebrückstand der Proben Wa, Wb und Wc. PIII war das gröbste Korn.

Aschebestimmung der Brom-Nitro-Produkte aus den Rohkohlen.

Bez. d. Rohkohle	Tiefe	Einwage	Auswage	Asche
Wa	12 m	0.0483 g	0.0105 g	21.73 %
Wb	12 m	0.0453 g	0.0096 g	21.19 %
Wc	12 m	0.0609 g	0.0120 g	19.54 %
PII	12 m	0.0504 g	0.0095 g	18.85 %
PIII	12 m	0.0430 g	0.0074 g	17.21 %
Xa	17 m	0.0510 g	0.0105 g	20.59 %
XIIc	17 m	0.0429 g	0.0086 g	20.27 %

Diese Aschenwerte wurden bei der Gehaltsbestimmung für die Umrechnung auf Rein-Sporopollenin von der gefundenen Auswage des Brom-Nitro-Produktes abgezogen.

Aufbereitung der Pollenkohle aus dem Geiseltal.

(Grube Caecilia)

Ausgangsmaterial = 6.0 g

Farbe: hellbraun, krümmeliger Bruch.

Extraktion der Rohkohle:

Die Extraktion erfolgte in der üblichen Weise. Auch hier wurde, in Abänderung der früheren Methode, mit Pyridinacetat extrahiert. Am Ende der Aufarbeitung zeigte die mikroskopische Untersuchung, dass das Pollenin cellulose- und huminfrei war. Auch hier wurden die Mineralbestandteile durch HF-Behandlung entfernt.

Die Farbe des Reinpollenins war schön hellbraun.

Die Ausbeute an Reinpollenin betrug 4.0 g = 66.66 %.

Qualitative Prüfung auf Schwefel: stark positiv.

Qualitative Prüfung auf Stickstoff: positiv.

Elementaranalyse des Geiseltal-Pollenins:

4.877 mg Subst.
aschefrei gaben 11.150 mg CO_2 und 3.610 mg H_2O
9.642 mg Subst. gaben 9.175 mg $BaSO_4$
6.695 mg Subst. gaben 0.020 ccm N_2 (23.5°, 738 mm)

Ber. für $C_{90}H_{142}O_{18}S_7N$
C = 62.25 % H = 8.20 % S = 12.91 % N = 0.80 %
gef. C = 62.35 % H = 8.28 % S = 13.06 % N = 0.33 %

DRITTER TEIL.

Ozonisation des Tasmanins.

Isolierung des fossilen Sporopollenins Tasmanin aus dem Oelschiefer Tasmanit.

(Hochland Tasmanien, Australien).

Das aus dem Permo-Karbon stammende Tasmanit ist ein an fossilen Sporopolleninen reicher Oelschiefer vom Merseyriver im nördlichen Tasmanien. Die Gewinnung des Sporopollenins, welches in diesem sandigen Schieferton enthalten war, erfolgte nach der von *Zetzsche* und Mitarbeitern[1]) angegebenen Methode und wir möchten Frl. *J. Liechti,* Bern, an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen, dass sie die Aufarbeitung des Tasmanins besorgte.

Als Ausgangsmaterial dienten 4.5 kg Tasmanit.

Das Gestein wurde mit dem Hammer zerkleinert, in der Kaffeemühle und daraufhin in der Kugelmühle gemahlen und das graue Gesteinspulver durch ein feinstes Messingsieb gesiebt.

Auf diese Weise erhielt man einen feinen Anteil I = 2370 g und einen groben Anteil I = 1750 g.

Der feine Anteil I wurde mit Tetrachlorkohlenstoff geschlämmt und bedeckt stehen gelassen. Die leichten Sporopollenine schwammen an der Oberfläche und wurden abgeschöpft und nochmals geschlämmt. Nach dem Abschöpfen und Trocknen an der Luft wurden ca. 1000 g Sporen erhalten. Die Schlämmrückstände wurden getrocknet und aufbewahrt.

Von dem Rohsporonin wurden hierauf je 50 g mit der 30-fachen Menge 15%iger Schmierseifenlösung 3mal gewaschen, 4mal mit heissem Wasser dekantiert, abgesaugt und, um die letzten Reste Seife zu entfernen, mit 1%iger HCl gekocht, mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht und getrocknet.

[1]) Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. III 1932. S. 340. ff.

Von dem so vorbehandelten Material wurde eine Aschebestimmung gemacht:

Einwage = 0.3166 g
Auswage = 0.0654 g Asche = 20.65 %

Hierauf wurden durch Behandlung mit 40 %iger HF die Mineralbestandteile herausgelöst, indem je ca. 250 g Rohsporonin portionenweise in einen mit Eiswasser gekühlten Bleitiegel gegeben wurden, bis ein dünner Brei entstand. Der Tiegel wurde gut verdeckt, 2 Tage stehen gelassen und hernach dessen Inhalt durch eine paraffinierte Nutsche über Filtertücher abgesaugt, 3 mal mit HF, 4 mal mit conz. HCl und wiederholt mit kochendem H_2O gewaschen. Auf diese Weise wurden ca. 500 g Rohsporonin behandelt.

Das von Mineralbestandteilen befreite Sporopollenin wurde hierauf mit 1.5 l 10 %iger KOH dreimal je eine halbe Stunde gekocht und abgesaugt, dann zweimal mit Wasser gekocht und mehrmals mit heissem Wasser gewaschen bis das Filtrat nur noch schwach alkalische Reaktion gab. Um die letzten Spuren von Alkali zu entfernen, wurde der Rückstand mit 1 %iger HCl gekocht, bis zur Säurefreiheit mit Wasser gewaschen und mit Alkohol getrocknet.

Die Aschebestimmung des so gereinigten Sporopollenins ergab:

Einwage = 0.3888 g
Auswage = 0.0020 g Asche = 0.51 %

Das Sporopollenin konnte bei einem Aschengehalt von 0.5 % als aschenarm angesprochen werden, und es folgte nunmehr die Reinigung desselben durch Extraktion am Rückfluss mit Alkohol, wobei sich beim Filtrieren vorwiegend toniges Material auf dem Boden des Filters ansammelte.

Der Filterrückstand wurde durch Schlämmen mit CCl_4 vom Ton befreit, die an der Oberfläche schwimmenden Sporen abgeschöpft und getrocknet.

Hierauf wurde das tonarme Sporopollenin einen Tag lang mit Pyridin auf dem Wasserbad extrahiert und filtriert. Das Filtrat war klar und hell-rotbraun gefärbt. Nach der Pyridinextraktion wurde der Rückstand mit Eisessig gekocht, um letzte Pyridinresten zu entfernen, und nach dem Filtrieren bis zur Säurefreiheit mit Wasser gewaschen.

Nun wurde das Sporopollenin in eine grosse Pulverflasche gegeben und zwei Tage unter häufigem Umschütteln mit Kupferoxyd Ammoniak behandelt, wodurch die Cellulose in Lösung ging. Nach zwei Tagen wurde die cellulosehaltige Kupferoxyd-Ammoniaklösung abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit conz. Ammoniak gewaschen, bis das Ammoniak farblos war, hierauf mit H_2O verdünnt und portionenweise auf einem Glasgooch G 3 gewaschen. Letzte Spuren von Kupfer wurden durch zweitägiges Stehen in HCl 1 : 5 entfernt und vom Rückstand abfiltriert.

Hierauf wurde das Sporopollenin mit Wasser gekocht, filtriert und bis zur Säurefreiheit gewaschen. Zum Schluss wurde nochmals mit Alkohol gekocht, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das so erhaltene reine Tasmanin hatte hellbraune Farbe und erwies sich unter dem Mikroskop als cellulosefrei. Dieses wurde nun dem oxydativen Abbau durch Ozonisation unterworfen.

Oxydativer Abbau des Tasmanins durch Ozonisation.

Ausgangsmaterial: 100 g cellulosefreies, aufgearbeitetes Tasmanin.
Farbe: hellbraun.

Als Ozonisationsgefässe dienten mit Glasschliffen (Normalschliffe) versehene Waschflaschen, welche in einer Batterie bis zu 10 Flaschen an die Ozonisations-Apparatur angeschlossen wurden. Sämtliche Schliffe wurden mit reinstem Paraffin gedichtet und hielten den Druckstauungen, welche in der Apparatur vorkamen, vorzüglich stand. Die Paraffin-Abdichtung hat sich besser bewährt, als die früher geübte, mit P_2O_5 und Phosphorsäure, welche gegen Druckschwankungen viel empfindlicher war. Jede Flasche wurde mit 5 g Tasmanin und 50 ccm reinstem Eisessig beschickt.

Die Ozonisier-Spannung betrug 13—15000 Volt, die Sauerstoff-Strömungsgeschwindigkeit 200—250 ccm pro Minute.

Während bei der Ozonisation des rezenten Lycopodium-Sporonins schon nach 2 Stunden eine merkliche Aufhellung des Sporonins eintrat, bedurfte es einer Einwirkungsdauer von über 10 Stunden, um beim fossilen Tasmanin eine Aufhellung zu bewirken. Nach 36—40 Stunden war das Tasmanin fertig ozonisiert. Der Inhalt der Flaschen hatte seine ursprüngliche, braune Farbe verloren und sah grau und durchscheinend aus. Der Hauptteil der Suspension war im Eisessig in Lösung gegangen. In den Flaschen blieb ein grauer Rückstand, in Höhe von 4 % des eingewogenen Materials, der grösstenteils aus Ton bestand.

Nach der Ozonisation wurde der gesammelte Inhalt mehrerer Flaschen von schwach gelber Farbe in einem geräumigen Kolben mit so viel Wasser verdünnt, bis eine 70%-ige Essigsäurelösung vorlag. Zu dieser Lösung wurden auf je 100 ccm Flüssigkeit 12 ccm 30%-iges H_2O_2 gegeben und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und darauf noch 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad zur Spaltung der Ozonide und Ueberführung der Aldehyde in Säuren erwärmt, heiss filtriert und die Essigsäure und das Wasserstoffsuperoxyd im Vakuum bei einer Innentemperatur von 40° unter mehrmaligem Wasserzusatz abdestil-

liert, bis das Destillat keine Wasserstoffperoxyd-Reaktion mehr gab und kein wahrnehmbarer Geruch nach Essigsäure mehr auftrat.

Vorerst wurden 35 g Tasmanin in der eben beschriebenen Weise bis zum H_2O_2 und essigsäurefreien Vakuumrückstand verarbeitet. Der Rückstand, den wir mit T. O. 1 bezeichnen, war gelb-braun, er reagierte sauer. Ketonreagenzien wie Phenylhydrazin, Semicarbazid und Dinitrophenylhydrazin ergaben keine kristalline Fällungen, sodass keine Trennung erreicht werden konnte.

Wir gewannen zuerst eine wasserlösliche und eine wasserunlösliche Fraktion, indem der Vakuumrückstand gut mit ca. 150 ccm kaltem Wasser geschüttelt wurde. Nach dem Abklären durch Stehenlassen wurde die über dem wasserunlöslichen Bodenkörper stehende klare, gelbe Lösung abgegossen und wir beobachteten, dass auf weiteren Wasserzusatz eine milchige Trübung durch ausgeschiedenes, in H_2O schwerlösliches Oel, entstand. Die milchige Wasser-Oel-Emulsion wurde im Schütteltrichter mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei die Trübung verschwand, und das Oel im $CHCl_3$ aufgenommen wurde. Die überstehende reine H_2O-Phase war klar und gelb gefärbt.

Nach dem Ablassen der $CHCl_3$-Fraktion und Abdestillieren des $CHCl_3$ im Vakuum, blieb ein ganz geringer gelber sirupöser Rückstand übrig, der nicht weiter untersucht wurde.

Die Weiterverarbeitung erfolgte nach nachstehendem Schema:

Tafel I.

T. O. 1 + H_2O

H_2O unlösl. (Fraktion B) — H_2O löslich (Fraktion A)

T. O. 3 — T. O. 2

klare gelbe Lösung

Aufarbeitung von T. O. 3 = H_2O unlösl. Anteil:

Farbe: gelb-braun, honigartig. Wird in Alkohol vollständig gelöst. Alkohol im Vakuum abdestilliert.

Rückstand: mit Chloroform am Rückfluss extrahiert.

$CHCl_3$ unlösl.	$CHCl_3$ löslich
braun-rote Farbe überschüssiges Chloroform im Vakuum abdestilliert. Temp. 40° Lösungsmittel wird zäh zurückgehalten. *Rückstand:* klar, braun-roter Lack ca. 7—8 g. Probe davon in Trockenpistole 3 Stunden bei 100°. *T. O. III* (analysiert) = BI	Chloroform im Vakuum abdestilliert. 30° *Rückstand:* klares, hell- braunes, klebriges Oel, ca. 5 g. In Trockenpistole 3 Stunden bei 100° *T. O. 3/R.* (analysiert) = B II

Probe mit Permanganant oxydiert.
Oyydation leicht, heiss
filtriert, Filtrat hell-
gelbräunlich, Ansäuren mit
verd. H_2SO_4 bis Kongosauer,
milchige Trübung dann braun.
Dekantiert:

Lösung gelb klar Mit Essigester geschüttelt.	*Rückstand:* nicht oxydiertes Harz. In Trockenpistole 3 Stunden braun. Erweichungspkt. = 65-73° nicht weiter untersucht.

H_2O + H_2SO_4

Ester-
Teil - gelb.
Vakuumdest.
Rückstand: brauner
durchsichtiger Lack.
Nicht weiter untersucht.

Bemerkungen zu Tafel I.

Aufarbeitung des in H_2O unlöslichen Rückstandes (Fraktion B) aus der ersten Vakuumdestillation der Tasmanin-Abbauprodukte.

Der in H_2O unlösliche, gelb-braune, zähflüssige Rückstand wurde mit Alkohol aus dem Kolben herausgelöst, worin er vollständig mit gelb-brauner Farbe löslich war. Der Alkohol wurde im Vakuum bei 60—70° abdestilliert und der klebrige braun-rote Rückstand am Rückfluss mit Chloroform während 2 Stunden extrahiert; dabei färbte sich das Chloroform rotbraun. Die Chloroform-Fraktion wurde abgegossen und der Kolbenrückstand nochmals mit Chloroform ausgezogen bis sich das Chloroform nicht mehr färbte. Aus dem verbleibenden Rückstand wurden im Vakuum bei 40° die letzten Spuren Chloroform entfernt. Die Destillation ging schlecht, da das Lösungsmittel zäh zurückgehalten wurde.

Nachdem die Destillation beendet war, blieb ein klares, rötlich braunes Harz (ca. 7—8 g) zurück = B I.

Eine Probe desselben: wurde in 3 Stunden in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 100° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen:

4.605 mg Subst. gaben 9.750 mg CO_2 und 2.940 mg H_2O
gef. % C = 57.80 % H = 7.15
woraus sich die Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_9$ ergab

ber. für $C_{20}H_{30}O_9$ C = 57.96 H = 7.24

Dieses hochpolymere, braun-rote Harz war löslich in rauchender HCl und flockte auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Eine zweite Probe dieses Chloroform unlöslichen Teiles wurde in neutraler Permanganatlösung oxydiert, der gebildete Braunstein abfiltriert und die gelb-bräunliche Lösung mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Beim Ansäuern entstand eine anfänglich milchige Trübung, die sich mit der Zeit braun färbte und es kam braunes, nichtoxydiertes, zähes Harz heraus, welches nach dem Abdekantieren 3 Stunden in der Trockenpistole bei 100° getrocknet wurde und dessen Erweichungspunkt zwischen 65—73° lag.

Die abgegossene Oxydationslösung wurde mit Essigester ausgeschüttelt, wobei sich der Essigester gelb färbte. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde die Essigesterlösung über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert; es blieb ein durchsichtiger, brauner Lack zurück, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Der chloroform-lösliche Teil wurde bei 30° im Vakuum abdestilliert und es blieb ein klarer, hellgelber, viscoser Balsam B II zurück, wovon eine Probe: 3 Stunden bei 100° in der Trockenpistole über P_2O_5 getrocknet wurde. Nach dem Trocknen wurde die zähflüssige, klebrige Substanz der Elementaranalyse unterworfen:

5.019 mg Subst. gaben 10.496 mg CO_2 und 3.390 mg H_2O

gef. % C = 57.00 % H = 7.38

woraus die Bruttoformel $C_{15}H_{22}O_7$ abgeleitet wurde.

ber. für $C_{15}H_{22}O_7$: C = 57.32 H = 7.00

Diese Substanz war nur teilweise in rauchender HCl löslich, der gelöste Anteil scheidet sich beim Verdünnen nicht wieder aus.

Tafel II.

Aufarbeitung des H_2O-löslichen Anteils T. O_2 über die Pb-Salze.

Die abdekantierte, filtrierte gelbe Lösung wird mit 10%igem Pb-Acetat solange gefällt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Derselbe ist weiss-gelblich und wird auf einer Glasnutsche filtriert.

Unlösl. Pb-Salze T. O. 2b
mit H_2S zersetzt, bei 40°
filtriert

Rückstand

PbS. mit Alkohol ausgekocht. Nach Abdunsten d. Alkohols *gelbl. Spiesse. I* sehr wenig. Versuch zu reinigen. Kochen m. Wasser u. Umkrist. aus Alkohol: keine Nadeln mehr. Amorph.

Lösung

Vak Des. 40°

Rückst. Brauner Sirup i. Exsikk. neben KOH. n. einig. Tagen: Drusen v. Farbl. Krist. im Sirup. wenig. *II* n. w. u.

Lösl. Pb.-Salze T. O. 2a
Filtrat hellgelb, gekocht,
auf W. B. eingeengt, H_2S ↓
filtriert

Lösung: gelb, klar. i. Hitze H_2S eingeleitet.

Rückstand: gelbl. amorph.

Pb. S *Filtrat** aufgekocht Vakuum Dest.

Rückstand: Gemisch farbl. Krist. + brauner Lack, mit Chloroform am Rückfluss gekocht.

$CHCl_3$ unlöslich

Rückstand: braun in rein. Methanol gelöst. Vakuum Dest. Rückstand i. Aether aufgenommen. Aether abdest.

Rückstand: braues Oel, keine Kristalle n. w. u. *III*

$CHCl_3$ löslich

Lösung gelb. Verdunstungsprobe: Krist. + Oel. Vak. Dest. 60°

Rückstand: gelb-braun. Oel, n. einig. Zeit kristallin. Gemisch. *VI* n. w. u. da zu wenig.

* Im Filtrat erwartet man Lävulinsäure. Vergleichsreaktionen mit Lävulinsäure**, lassen vermuten, dass es sich um ein Gemisch von Lävulinsäure, mit andern Körpern handelt.

** B. 27b 2020.

Bemerkungen zu Tafel II.

Der Versuch, das Gemisch der Abbauprodukte aus dem wasserlöslichen Anteil über die Bleisalze zu trennen, fiel, wie aus dem Aufarbeitungsschema hervorgeht, negativ aus.

Wir erhielten wohl eine voluminöse, weiss-gelbliche Fällung von Pb-Salzen, doch es gelang nicht, dieses Gemisch der Bleisalze auf befriedigende Art zu trennen.

Nachdem die unlöslichen Bleisalze abfiltriert waren, wurden dieselben mit Wasser gewaschen, sie hatten eine gelblich-weisse Farbe, der Niederschlag war amorph. Dieser wurde mit Wasser zu einem Brei angerieben, in der Kugelmühle zu einer feinsten Suspension verrieben und in einen Kolben gegeben. Hierauf wurde bei 40° auf dem Wasserbad H_2S eingeleitet und so die Bleisalze als PbS gefällt.

Der Niederschlag von PbS wurde mehrere Male mit Alkohol am Rückfluss ausgekocht, um etwa darin eingeschlossene Säuren zu entfernen. Nach dem Abdunsten des Alkohols bildeten sich in der Kristallisierschale einige wenige, sehr schöne, gelblich gefärbte spiessförmige Nadeln (No. I). Beim Versuch, dieselben umzukristallisieren, indem diese äusserst geringe Kristallmenge auf einem Mikrosglasgooch abgesaugt und in einem kleinsten Erlenmeyerkolben zuerst mit H_2O gekocht und dann in Alkohol aufgenommen wurde, erhielten wir keine Nadeln mehr, sondern kleinste, amorphe schlangenartige Gebilde, deren weitere Untersuchung nicht unternommen werden konnte.

Aus der Lösung der zersetzten Bleisalze isolierten wir schlussendlich ein Gemisch von farblosen Kristalldrusen in einem braunrot gefärbten Sirup, welches Gemisch aber ebenfalls aus Mangel an genügendem Material vorläufig nicht untersucht wurde. (In Tafel II als No. II angeführt).

Die löslichen Bleisalze aus der Fällung mit Pb-Acetat wurden nach dem Einengen der Flüssigkeit auf ca. 100 ccm ebenfalls mit H_2S zersetzt, das gebildete PbS abfiltriert und mit Alkohol gekocht, jedoch ohne dass nach dem Abdunsten des Alkohols etwas zurückblieb. Das Filtrat aus der Zersetzung der löslichen Pb-

Salze war gelblich-braun gefärbt, und wir vermuteten darin neben kristallinen Körpern auch Lävulinsäure als Abbauprodukt. Zu diesem Zweck machten wir einem qualitativen Text auf etwa vorhandene Lävulinsäure nach einen in den *Ber.* 27, 2020, angegebenen Nachweis für Lävulinsäure, wonach auf Zusatz von Nitroprussid-Na und einigen Tropfen 10%-iger KOH zu einer verd. Lävulinsäurelösung, eine kirschrote Färbung auftritt. Auf Zusatz von Essigsäure wird die Farbe himbeerrot.

Wir versetzten 1 ccm unseres Filtrates mit einigen Tropfen Nitroprussid-Na in alkalischen Milieu, worauf eine Rotfärbung auftrat, doch war diese gelbstichig im Vergleich mit reiner Lävulinsäure. Auch die in den Berichten angegebene Jodoformreaktion trat ein. Wir vermuten somit mit einigem Recht, dass es sich in diesem Filtrat um ein Gemisch von Lävulinsäure und anderen Abbauprodukten handelte, welche wir aber nach diesem Aufbereitungsplan nicht weiter untersuchen konnten, da die Endfraktionen stets zu gering waren.

Tafel III.

Aufarbeitung des H_2O-löslichen Anteils T. O. 2 über Ba-Salze.

Da die Trennung über die Bleisalze zu keinem nennenswerten Erfolg geführt hatte, wird versucht, in demjenigen Teil, in welchem die löslichen Bleisalze vorlagen, nach deren Zersetzung mit H_2S eine Trennung über die Ba-Salze zu erreichen. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit 10%-igem Ba $(OH)_2$ in Methanol gefällt, bis zur alkalischen Reaktion. Es entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, welcher über Nacht stehen gelassen wird.

Wir bezeichnen die Ba-Salzfraktion mit *T. O.₂ Ba.*

T. O_2 Ba.

unlösliche Ba-Salze — lösliche Ba-Salze / Methanol T. O.₂ Ba/a.

T. O_2 Ba/b
Rückstand: gelbl.-weiss
in H_2O gekocht und filtriert

Lösung gelb. Einheiten von CO_2 milchige Trübung n. zwei Tagen krist.
filtriert

Rückst.: getrocknet = 0,7 g zersetzt m. H_2SO_4. $BaSO_4$ abfiltriert Filtrat: Vak. Dest. H_2O ↗

Rückstand: braun. Lack wenig. *V*

Filtrat: gelb. Vak. destilliert 40° Methanol ↗

Rückst.: gelber Lack + Ba-Salz.
Am Rückluss mit Methanol gelöst und HCl-Gas eingeleitet.

Veresterung: 2—3 Stunden. Lösung wird rotbraun. Ausgeschiedenes $BaCl_2$ filtriert u. m. Methanol gewaschen.

Filtrat: braun, Vak. Dest. z. Entfernung von HCl. u. Methanol.

Rückst.: weisslich-brauner Kristallbrei. Wird m. Aether u. wenig H_2O ausgeschüttelt. HCl wird durch d. H_2O entfernt.

Aetherlösung m. Na_2SO_4 getrocknet u. Vak. Dest.

Rückstand: (beträchtlich) = braunrotes Oel. *VI*
Wird im Hochvakuum destill.

Rückst. $BaCO_3$

Lösung klar gelbl. Methanol abdest.

Rückstand: gelbbraunes Oel sehr wenig, n. w. u. *VII*

Die beschriebene Aufarbeitungsweise zeigt, dass man nach diesem Schema der Trennung über die Metallsalze nicht zum Ziel kommt, weil die Endfraktionen meistens wieder aus Gemischen der Abbaustoffe bestehen, deren Menge zu gering ist, um weiter untersucht werden zu können.

Die Fraktion *VI*, welche das Estergemisch enthält, scheint geeignet zu sein — schon rein mengenmässig — durch Weiterfraktionierung zu einheitlichen Abbauprodukten zu führen.

Darum stellten wir in der Folge aus dem ersten Vakuumgemisch der Ozonisation direkt die Methylester dar, welche wir durch die Hochvakuumdestillation zu trennen versuchten.

Beim ersten orientierenden Versuch, das Estergemisch VI durch die Hochvakuumdestillation zu fraktionieren, erhielten wir drei Hauptfraktionen, welche in untenstehender Tabelle zusammengefasst sind:

Fraktion:	Aussen Temp.	Innen Temp.	Druck mm	Bemerkungen
No. I	140—150°	110° 120°	0.09	farbloses, flüssiges Oel
No. II	220—230°	160° 170°	0.09	gelblich, zäh-flüssig, beginnt zu kristallisieren

Rückstand: braunes Harz mit Kristallen.

Aufarbeitung der Ozonide des Tasmanins und Trennung der Abbauprodukte durch Veresterung der H_2O-lösl. Fraktion.

Ausgangsmaterial: 50 g Tasmanin.

Das Ozonisationsprodukt wurde, wie oben beschrieben, mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und das Lösungsmittel i. V. bei einer 40° nicht übersteigenden Innentemperatur abdestilliert. Der Rückstand bildete eine dicke, teigige grünliche Masse, die mit Carbonylreagentien nicht krystalline Fällungen ab. Die Masse reagiert kongosauer.

Sie wurde mit Wasser durchgeschüttelt, es schied sich ein schweres grünlich-gelbes Oel aus, von dem abgegossen wurde. Die wässrige trübe Lösung wurde nun weiter mit Wasser versetzt, bis keine Trübung mehr auftrat. Nach dem Klären wurde vom erneut ausgeschiedenen Oel getrennt und die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, in das der Rest des noch gelösten Oeles ging, das nach dem Abdestillieren des Chloroforms mit den Hauptteil des Oeles (Fraktion B) vereinigt wurde. Fraktion B macht ungefähr 40%, Fraktion A, der wasserlösliche Anteil, 60% des Ozonisationsproduktes aus.

Veresterung der Fraktion A.

Die Lösung wird im Vakuum bei 45° vom Wasser befreit und der Rückstand, welcher schön klar ist und gelbe Farbe hat, in reinstem Methanol aufgenommen und am Rückfluss, unter Einleiten von HCl-Gas vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach einer Stunde färbt sich die anfänglich gelbe Lösung rot. Nach beendigter Veresterung wird die Lösung im Vakuum vom überschüssigen Methanol und HCl befreit und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand löst sich anfänglich schlecht im Aether, auf Zusatz von wenig Wasser löst sich aber der Hauptanteil des Estergemisches mit braun-roter Farbe. Es bleibt ein geringer Rückstand eines dunkelbraunen, schmierigen Oels zurück, welcher nicht weiter untersucht wird.

Nun wird das Aether-Wassergemisch im Scheidetrichter getrennt und beide Fraktionen untersucht.

H_2O Lösung:

Vak. Dest. 45° H_2O ↗

Rückstand: rot-braunes Oel = 7 g

Probe in wenig H_2O gelöst mit verd. HCl kongosauer gemacht mit Dinitro-Phenylhydrazin negativ.
Ebenso Probe auf enolisches OH, mit Fe Cl_3

Aetherlösung:

über Na_2SO_4 getrocknet.
Aether im Vakuum abdestilliert, letzte Spuren im Hochvakuum.

Rückstand: rot gefärbtes Estergemisch = 14.5 g = 29.0 %
Geruch: fruchtartig.
Probe auf enolisches OH: negativ.
Wird im Hochvakuum fraktioniert.

Bei der Fraktionierung i. Hochv. wurden erhalten:

I.	bei	0,5 mm	und	50— 65°,	farblos, klar,
II.	„	0,1	„ „	85—120°,	geringe farblose Zwischenfraktion,
III.	„	1,0	„ „	142—145°,	gelbliches, viscoses Oel, beim Erkalten teilweise erstarrend.
IV.	„	1,0	„ „	175—205°,	dunkelgelbes, zähes Oel, zuletzt trat Zersetzung auf.

Fraktion I wurde i. V. von 1 mm erneut destilliert. Es wurden erhalten Ia 47—58° $^2/_3$ der Fraktion I und Ib 60° mit nahezu $^1/_3$, welch letztere unter No. I/VII 60 HV analysiert wurde.

Fraktion Ia ergab i. V. von 13 mm unterfraktioniert zwei Hauptfraktionen bei 82—83° und 87°, welche analysiert wurden.

Fraktion Ia 82—83°, unter No. IA 82, erwies sich als Bernsteinsäuredimethylester.

Destillations-Tabelle.

Frakt.	Temp. aussen	Temp. innen	Druck mm	Bemerkungen
I	90—110°	50—65°	0.45	farblos, klar, Hauptanteil bis 55°, wird unterfraktioniert
II	126—170°	85—120°	0.1	farbl. Zwischenfraktion (wenig)
III	220°	142—145°	0.96	gelbl. Oel, viskos, teilweise fest beim Auskühlen, wird unterfrakt.
IV	250—275°	175—205°	1.0	dunkelgelb, zähes Oel. (Crack-Fraktion)
		Unterfraktion von I		
Ia	74—82°	47—58°	0.32	farblos, klar, Hauptteil b. 48—58°, ca. 2 ccm wird bei gewöhnl. Vakuum unterfraktioniert.
Ib	90°	60°	0.15	farbl., klar, Hauptteil b. 60°, (analysiert) Bezeichnung: I/VII 60. HV. ca. 1 ccm.
		Unterfraktion von III		
IIIa	170—180°	122—123°	1.0	schwach gelb. (Vorlauf)
IIIb	180°	134—135°	1.0	schwach gelb Sdpkt. 134—135° (analysiert) Bezeichnung: IIIb. 135. HV. 1 ccm.
IIIc	120—210°	142—147°	1.0	schwach gelbl. (analysiert) Bezeichnung: IIIc. 142 HV.
		Unterfraktion von Ia in gewöhnlichem Vakuum		
Ia/1	115°	78—82°	11	farbl. (Vorlauf)
Ia/2	120°	82—83°	11	farbl. klar (analysiert) Bezeichnung: IA. 82; 0.5 ccm
Ia/3	140°	87°	11	farbl. klar (analysiert) Bezeichnung: IB. 87; 1.5 ccm.

Elementaranalysen der fraktionierten Ester.

Ester IA. 82:

Einwage = 4.951 mg gef. CO_2 8 970 mg gef. H_2O 3.130 mg
„ C = 49.41 % „ H = 7.07 %
ber. für: $C_8H_{10}O_4$ Bernsteinsäure-dimethylester C = 49.38 % H = 6.91 %

Ester IB. 87:

Einwage = 5.212 mg gef. CO_2 9.860 mg gef H_2O 3.420 mg
„ C = 51.60 % „ H = 7.17 %
ber. für: $C_7H_{12}O_4$ Glutarsäure-dimethylester C = 52.47 % H = 7.56 %

Ester I VII. 60 HV:

Einwage = 5.148 mg gef. CO_2 10.050 mg gef. H_2O 3.570 mg
„ C = 55.62 % „ H = 7.76 %
ber. für: $C_8H_{14}O_4$ Adipinsäure-dimethylester C = 55.14 % H = 8.10 %

Ester IIIb. 135 HV:

Einwage = 4.888 mg gef. CO_2 9 505 mg gef. H_2O = 3.320 mg
„ C = 53.03 % „ H = 7.60 %
ber. für: $C_9H_{16}O_5$ C = 52.91 % H = 7.90 %

Ester IIIc. 142 HV:

Einwage = 4.951 mg gef. CO_2 9.755 mg gef. H_2O 3.220 mg
„ C 53.65 % „ H = 7.26 %
ber. für: $C_9H_{14}O_5$ C 53.44 % H = 6.98 %

Die Methoxyl-Bestimmung der Ester ergab, unter der Annahme, dass in den obigen Substanzen die Dimethylester von Dicarbonsäuren vorliegen, durchgängig einige % zu niedere Werte.

Die Methoxylwerte liegen zu nahe an der Grenze für Dicarbonsäuren, als dass in diesen Substanzen Monocarbonsäuren vorliegen könnten.

Die Erscheinung, dass die Methoxyl-Bestimmung für verhältnismässig niedrig siedende Ester zu kleine Werte gibt, ist schon früher wiederholt beobachtet worden.

Von den Fraktionen IA. 82, IB. 87 und I/VII 60 HV. wurden die Säureamide dargestellt, um kristallisierte Körper zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Ester in der 10-fachen Menge abs. Alkohol gelöst und in einem Mikrodruckrohr 2—3 Stunden trockenes NH_3-Gas eingeleitet. (Länge des Druckrohres 150 mm, lichte Weite 5 mm). Das Einleiten des NH_3 geschah unter Eiskühlung. Schon während des Einleitens des NH_3 konnte man Kristall bildung am Boden und an den Wänden des Rohres beobachten, die alkoholische Lösung färbte sich dabei gelb bis hellbraun.

Nachdem 2—$2^1/_2$ Stunden Ammonikgas eingeleitet worden war, wurden die Röhren zugeschmolzen und in ein Wasserbad gehängt, wo sie, mit einem Tuch umwickelt, 1—$1^1/_2$ Stunden in der Siedehitze erwärmt wurden. Nach beendigter Reaktion wurden die Röhren aus dem Bad herausgenommen und nach dem Auskühlen vorsichtig geöffnet.

IA. 82-Amid: weisse gutausgebildete Kristalle am Boden und an den Wänden des Rohres. Lösung gelblich.

IB. 87-Amid: weisse gutausgebildete Kristalle. Lösung gelblich.

I/VII 60 HV.-Amid: weisse Kristalle, wenig, Lösung hellbraun.

Nach dem Oeffnen der Röhren wird deren Inhalt mit abs. Alkohol in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben gespritzt, die überstehende Lösung abdekantiert und getrennt vom Kristallbrei an der Luft stehen gelassen. Der Kristallbrei, welcher die rohen Amide enthält, wird im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet und hernach weitergereinigt.

Die erhaltenen Amide wurden nunmehr durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt indentifiziert.

Es wurden isoliert aus der Fraktion IA 82 Bernsteinsäurediamid Schmp. 242° und wenig Succcinimid vom Schmp. 120°.

Fraktion IB 87 ergab wieder Bernsteinsäurediamid und Glutarsäurediamid, Schmp. 173°.

Fraktion I/VII 60 HV gab hauptsächlich Adipinsäurediamid vom Schmp 220°, neben wenig Glutarsäurediamid. In den höher siedenden Fraktionen konnten keine Amide der Homologen der Methylendicarbonsäuren mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Quantitative Bestimmung der Permanganat beständigen Abbauprodukte aus der Tasmanin-Ozonisation.

Da frühere und parallele Versuche mit rezenten ozonisierten Sporopolleninen gezeigt hatten, dass eines der entstehenden Ozonidspaltprodukte Bernsteinsäure war, war es interessant zu ermitteln, ob bei der Ozonisation des fossilen Sporopollenins aus dem Tasmanin dasselbe Abbauprodukt entstand und dieses mengenmässig zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden 10 g = 9·950 g aschefreies Tasmanin ozonisiert. Nach der Spaltung der Ozonide und nachdem die Lösung der Abbaustoffe im Vakuum von der Essigsäure und dem Wasserstoffsuperoxyd befreit war, wurde der Rückstand mit heissem Wasser unter Zusatz von 2 %-ger KOH herausgelöst, in einem 2 Liter-Kolben gegossen und mit 50 ccm conz. H_2SO_4 angesäuert.

Hierauf wurde in der Hitze unter Rühren solange mit gesättigter Permanganatlösung oxydiert, bis die Farbe noch nach 5 Minuten erhalten blieb. Im Ganzen wurden 100 g $KMnO_4$ verbraucht. Die Oxydation verlief gut, wurde jedoch durch ausgeschiedenes MnO_2, welches das zu oxydierende Material überdeckte, etwas erschwert.

Nachdem die Oxydation beendet war, wurde in der Hitze solange SO_2 eingeleitet, bis sich der ausgeschiedene Braunstein gelöst hatte und eine klare, schwach rosafarbige Lösung vorlag. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen betrug etwa 2000 ccm, welches durch Eindampfen auf der Porzellanschale auf ca. 500 ccm eingeengt wurde. Dabei schieden sich Kristalle von K_2SO_4 und $MnSO_4$ ab. Nachdem die Lösung von Kristallbrei abfiltriert worden war, wurde ihr Volumen im Messzylinder zu 510 ccm bestimmt.

Von dieser Lösung, welche den Permanganat beständigen organischen Anteil enthielt, wurden 50 ccm herauspipettiert und im Perforator 24 Stunden mit Aether extrahiert, wobei die als Abbauprodukt entstandene Bernsteinsäure in den Aether ging und sich nach dem Abdestillieren desselben in gelblich-weissen Kristallen abschied.

Die noch rohe Säure wurde durch kalte Extraktion mit Chloroform gereinigt.

Der Schmelzpunkt der gereinigten und getrockneten Kristalle wurde zu 182—183° bestimmt und gab mit Bernsteinsäure keine Schmelzdepression. (Lit. Smpkt. = 185°.)

1. Bestimmung: 50 ccm Lösung gaben = 0.3599 g Bernsteinsäure,
2. Bestimmung: 50 ccm Lösung gaben 0.3678 g Bernsteinsäure.

Aus der Uebereinstimmung der gefundenen Werte wurde für die Gesamtmenge der Lösung von 510 ccm die Gesamtbernsteinsäure berechnet.

510 ccm Lösung ergaben im Mittel 3.638 g Bernsteinsäure. Aus den angewandten 10 g Tasmanin, die bei einem Aschegehalt von 1% 9.950 g Reintasmanin entsprechen, und den gefundenen 3.638 g Gesamtbernsteinsäure ergab sich durch Berechnung, dass 4.58 Mol. Bernsteinsäure gebildet worden waren.

Zusammenfassung.

Der erste Teil der vorliegenden Untersuchungen hat die Uebertragung der Faktorbestimmung der Sporopollenine von makro- auf mikrochemische Grundlage ermöglicht, und damit die Möglichkeit erschlossen, auch in kleinen Kohlenproben, einzelnen Streifenbestandteilen u. s. w., die Sporopollenine quantitativ zu bestimmen.

Im zweiten Teil wurden zwei Braunkohlenvorkommen mit hohem Pollengehalt untersucht. Aus beiden konnten die Pollenine isoliert und in ihrer Konstitution teilweise aufgeklärt werden. Dabei ergab sich, dass die Sporopollenine durchaus dem Schicksal ihrer Trägergesteine folgen. Diese Feststellung ist, für die Verwendung der Sporopollenine als chemische Leitfossilien, bedeutungsvoll. Die beiden untersuchten Pollenine aus der Saarauer- und aus der Wetterauer-Kohle erwiesen sich, wie besonders die Hydroxylbestimmung zeigte, genau wie die Gesamtkohle, oxydativ verändert. Durch mechanische Trennung konnten aus der Wetterauer-Kohle mehrere Pollenproben erhalten werden, die verschiedene Zusammensetzung zeigten. Daraus ergibt sich, dass in ein und derselben Kohle nebeneinander mehr und weniger oxydierte Pollen vorhanden sein können, d. h., dass das chemische Schicksal, trotz scheinbar gleicher äusserer Einflüsse, zu starken lokalen Differenzierungen geführt hat.

Bei der morphologischen Untersuchung dieser Proben durch *F. Kirchheimer,* Giessen, trat deutlich zu Tage, dass die morphologisch am schlechtesten erhaltenen Proben die höchstoxydierten sind. Oxydation schädigt, wie schon die Untersuchungen von *O. Kaelin* am autoxydierten Pinus-Pollenin ergeben hatten, die Sporopollenine am stärksten. Oxydation und thermische Zersetzung bei hoher Temperatur sind die einzig bisher bekanntgewordenen Prozesse, die zur Zerstörung der Sporopollenine führen.

Dass lokale Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung nicht so selten sein können, hat ferner die erneute Untersuchung eines Geiseltalpollenins gezeigt, das von einer örtlich verschiedenen Fundstelle entnommen war.

Es erwies sich, im Gegensatz zu dem seinerzeit von *O. Kaelin* untersuchten, im C : H-Verhältnis des rezenten Polleninen völlig gleich, und unterschied sich von ihnen nur durch seine Vulkanisation.

Der dritte Teil befasst sich mit der Ozonisation des Tasmanins. Sie ergab, dass im Tasmanin etwa 4—5 Molekeln Bernsteinsäure praeformiert vorliegen müssen. Ferner, dass etwa $^2/_3$ der Ozonisationsprodukte, im Gegensatz zum rezenten Lycopodium-Sporonin, und zum inkohlten Lange-Sporonin, hochmolekular sind, und dass demnach die Sapropelierung andere Wege geht, als die Inkohlung. Der oxydative Abbau des Tasmanins durch Ozon hat aber auch gezeigt, dass sogar bis in die jüngern Steinkohlen der Grundcharakter der Sporopollenine nicht tiefgehend verändert wird, da die Weiteroxydation des ozonisierten Lange-Sporonins 2 Mol. Bernsteinsäure lieferte.

Curriculum vitae.

Geboren am 28. Februar 1903 in Basel. Besuch der dortigen Primarschule, des Gymnasiums und der Oberen Realschule: Von 1919 bis 1922 Fortsetzung der Mittelschulausbildung in Nancy. 1923 und 1924 Militärdienst in Frankreich. Im September 1925 Aufnahme an die Hochschule Bern und ab Wintersemester 1925/26 Chemiestudium am dortigen Chemischen Institut. Nach Absolvierung der Doktorandum-Prüfung 1932 Beginn der vorliegenden Arbeit, die im Sommer 1934 abgeschlossen wurde.